



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Películas de ZnO y ZnO-Cu mediante la técnica sol gel depositados por spin coating

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Fabiola del Carmen Gómez Torres

Director:

Dra. Laura Lorena Díaz Flores

Cunduacán, Tabasco, México.

Agosto de 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/1518/2018
FECHA: 1 de Agosto 2018
ASUNTO: Autorización de Impresión
Definitiva

C. ING. FABIOLA DEL CARMEN GÓMEZ TORRES
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"PELÍCULAS DE ZnO Y ZnO-Cd MEDIANTE LA TÉCNICA SOL-GEL DEPOSITADOS
POR SPIN COATING"**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual la Dra. Laura Lorena Díaz Flores
ha sido la Directora de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites
correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR



C.c.p. Archivo

Dr.GPH/Dra.MAAL /apl



Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 ext. 6762
direccion.dain@ujat.mx

www.ujat.mx



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 29 de Junio de 2018

MEM/MCI/011/2018

PARA: DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"PELÍCULAS DE ZnO Y ZnO-Cu MEDIANTE LA TÉCNICA SOL-GEL DEPOSITADOS POR SPIN COATING"

Desarrollado por la C. ING. FABIOLA DEL CARMEN GÓMEZ TORRES de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL

DRA. ANGÉLICA SILVESTRE LÓPEZ
RODRÍGUEZ
PRESIDENTE

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
SECRETARIO

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 1

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
VOCAL 2

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **"Películas de ZnO y ZnO-Cu mediante la técnica Sol gel depositados por spin coating"**, de la cual soy autora y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relacional institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 02 días del mes de agosto del año 2018.

AUTORIZO

Fabiola del C. Gómez Torres

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Dedicatoria

A mi hermosa familia;

Gael, Iván y mi madre, este logro es de todos

Agradecimientos

Mis agradecimientos son extensos, llevar a buen término esta meta, se debe en parte a mi esfuerzo, pero la colaboración de quienes menciono a continuación, lograron la sinergia que me dio la guía para finalizar.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante los dos años de maestría, con número de becario 606898.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, que me permitió realizar mis estudios de profesionalización con matrícula 162D19002.

Al proyecto de Ciencia Básica CONACYT 256221, por el financiamiento para la realización de este trabajo de investigación.

A mi asesora la Dra. Laura Lorena Díaz Flores, por darme la oportunidad de colaborar en este tema de investigación, por su conocimiento y experiencia compartidos, así como, la empatía brindada durante este proceso, personas como usted, hacen de este un mejor mundo.

Al comité tutorial de tesis, a la Dra. Angélica Silvestre López Rodríguez, Dr. Rosendo López González, Dr. Germán Pérez Hernández y al Dr. Erik Ramírez Morales por las aportaciones realizadas para fortalecer este trabajo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, por la disposición y contribución durante mi estancia de investigación. En particular al Dr. Juan José Alvarado Gil.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco, por las facilidades y apoyo durante mi estancia de investigación. En especial a la

Dra. María de la Luz Olvera Amador, por su amable recepción, así como compartir su experiencia y conocimiento.

A la Universidad Politécnica de Chiapas por su colaboración y disposición durante mi estancia de investigación. Principalmente, al Dr. Roger Castillo Palomera y a la maestra Edith Ponce Recinos.

A la maestra Anabel González Díaz, por su apoyo en la caracterización morfológica, compartir su tiempo y conocimientos.

Al grupo de investigación de superficies y recubrimientos, por su tiempo y conocimientos compartidos, en especial, a la maestra Toñita, al maestro Cande, al ing. Osiris, al ing. Saúl, Dane y de manera primordial a Paty, por ser copartípe hasta en los momentos de más demanda y sobre todo por no claudicar.

A Gael, hijo mío lo logramos, agradezco infinitamente, tu tiempo cedido y las ocasiones que te ofreciste a ayudarme con mi tarea, eres un gran niño.

A mi esposo Iván, tu soporte fue el punto de partida en este camino, muchas gracias por la fortaleza, el tiempo y ayuda brindados, por mostrarme la grandeza de nuestro matrimonio, me enseñaste una vez más que juntos y con la ayuda de Dios, fue posible este éxito.

A mi madre, Rosita, le agradezco su respaldo incondicional y amoroso, para mí y su nieto.

Y a Dios, en tus manos he puesto mi vida, gracias, por guiarme y bendecirme.

Contenido

RESUMEN	12
ABSTRACT	13
CAPÍTULO I	14
INTRODUCCIÓN	14
1.1 Aplicaciones de películas delgadas	14
1.2 Características físicas y químicas del óxido de zinc	14
1.3 Síntesis de partículas de óxido de zinc	16
1.4 Motivo de estudio	17
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19
CAPÍTULO II	22
MARCO TEÓRICO	22
2.1 Clasificación estructural de los materiales	22
2.2 Semiconductores	24
2.3 Importancia y desarrollo de las películas delgadas	24
2.3.1 Síntesis de óxido de Zinc (ZnO), como material semiconductor por el proceso sol gel	26
2.3.2 Mecanismos de crecimiento durante la síntesis por el proceso sol gel	29
2.3.3 Películas delgadas de ZnO	30
2.3.4 Método de obtención de películas delgadas por centrifugado (spin coating)	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
CAPÍTULO III	37
DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 Síntesis de soluciones de ZnO y ZnO impurificado con cobre por el proceso sol gel	37
3.2 Limpieza de los sustratos de vidrio	40
3.3 Técnica de depósito por centrifugado y tratamiento de secado y térmico de las películas de ZnO y ZnO-Cu	40
3.4 Técnicas de caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu	41

3.4.1 Medición de la estructura del ZnO y ZnO-Cu por difracción de rayos X (DRX)	41
3.4.2 Evaluación de la calidad óptica de las películas por espectroscopía UV-Visible	43
3.4.3. Análisis de emisión de luz de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu por espectroscopía de fotoluminiscencia	44
3.4.4 Evaluación química y estructural del ZnO de las películas por espectroscopía Raman	45
3.4.5 Análisis morfológico superficial de las películas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	46
3.4.6 Medición del tamaño y forma del ZnO de las películas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	48
3.4.7. Medición de espesor de la película delgada por perfilometría de contacto	49
3.4.8 Prueba de adherencia de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
CAPÍTULO IV	54
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
4.1 Películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu obtenidas por el proceso de centrífugado	54
4.2 Prueba de adherencia de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu	55
4.3 Medición de espesor de la película mediante la técnica de perfilometría de contacto	58
4.4 Determinación de la propiedad óptica de transparencia al visible	61
4.4.1 Cálculo del ancho de banda prohibida para las películas de ZnO y ZnO-Cu	64
4.5 Determinación de las fases cristalinas por la caracterización de Difracción de Rayos X	66
4.6 Evaluación de la emisión luminiscente mediante espectroscopía de Fotoluminiscencia	73
4.7 Identificación de modos vibracionales mediante espectroscopía Raman	76
4.8 Análisis de la película por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	78

4.9 Análisis morfológico y estructural por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	80
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
CAPÍTULO V	89
CONCLUSIONES	89
PERSPECTIVAS	90

Índice de figuras

Figura 1. Estructura cristalina tipo wurtzita de ZnO, (Bhushan et al., 2014)	15
Figura 2. Estructura de bandas de energía	23
Figura 3. Formación de películas delgadas por el proceso de centrifugado	32
Figura 4. Esquema general del proceso sol gel para la obtención de películas delgadas.	37
Figura 5. Proceso general de síntesis de ZnO	39
Figura 6. Los rectángulos en gris, indican la parte de la muestra que no tenían película, a partir de ahí se midió hacia los lados de esas zonas, en el área donde indican las flechas.	50
Figura 7. Películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu de 3 capas, depositadas por la técnica de centrifugado	54
Figura 8. Clasificación de adherencia de películas delgadas de acuerdo a la norma ASTM D 3359 – 09	55
Figura 9. a) Película de ZnO con cinta adherida, b) película de ZnO después de la prueba de la adherencia, c) película de ZnO-Cu con la retícula marcada antes de colocar la cinta, d) película de ZnO-Cu después de la prueba de adherencia	57
Figura 10. Perfil medido para la película de ZnO tratada a 400 °C y 500 °C con 3 capas	59
Figura 11. Perfil medido para la película de ZnO-Cu tratada a 400 °C y 500 °C con 3 capas	59
Figura 12. Espesor de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 y 500°C	60
Figura 13. Espectros de porcentaje de transmitancia de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu de 1 capa, tratadas a 400 °C y 500 °C.	62
Figura 14. Espectros del porcentaje de transmitancia de películas de ZnO tratadas a 400 °C y 500 °C de 1, 2 y 3 capas	63
Figura 15. Espectros del porcentaje de transmitancia de películas de ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 1, 2 y 3 capas	64
Figura 16. Difractogramas de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu con tratamiento térmico a 500°C	67
Figura 17. Difractogramas de películas de ZnO y y ZnO-Cu tratadas a 400 °C	68
Figura 18. Tendencia del tamaño de cristal de películas de ZnO y ZnO-Cu	72
Figura 19. Diagrama esquemático de la estructura de bandas de películas delgadas de ZnO	74
Figura 20. Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 500 °C de 1, 2 y 3 capas	75

Figura 21. Espectroscopía Raman de películas de ZnO y ZnO-Cu a 500°C y 400°C	77
Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de películas delgadas de 3 capas, a) ZnO a 400°C, b) ZnO a 500°C c) ZnO-Cu a 400° d) ZnO-Cu a 500 °C	78
Figura 23. Incremento del tamaño de grano, con respecto al número de capas de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 500 °C	79
Figura 24. a) Patrón de transformada de Fourier, b) Partícula de la película delgada ZnO tratada térmicamente a 500 °C, c) patrón difracción de electrones por SAED	80
Figura 25. a) Morfología de películas delgadas de ZnO-Cu, b) SAED correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita	81
Figura 26. a) Nanopartícula de ZnO-Cu, b) imagen HRTEM, c) transformada de Fourier de la nanopartícula de ZnO-Cu mostrando planos de CuO	81

Índice de tablas

Tabla I Descripción de los materiales amorfo, cristalino y policristalino	22
Tabla II. Características de precursores de ZnO para la síntesis por el proceso sol gel	27
Tabla III. Constante dieléctrica y puntos de ebullición de algunos alcoholes	28
Tabla IV. Características de aminas para la síntesis de ZnO por el proceso sol gel	29
Tabla V. Reactivos para la síntesis de ZnO y ZnO-Cu por sol gel	38
Tabla VI. Resultados de prueba de adherencia ASTM D3359 – 09	57
Tabla VII. Parámetros calculados para películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu	71

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con cobre (Cu-ZnO), mediante el proceso Sol gel, utilizando acetato de zinc dihidratado como material precursor, etanol como solvente y monoetanolamina como estabilizador. Se depositaron sobre el sustrato de vidrio por la técnica de recubrimiento de spin coating (centrifugado). Las películas delgadas de ZnO y Cu-ZnO, se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis, perfilometría de contacto, espectroscopía de fotoluminiscencia, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, ¹⁴microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Las películas fueron secadas a 80 °C y tratadas térmicamente a 400 °C y 500 °C. Las películas delgadas de ZnO y Cu-ZnO exhibieron un % de transmitancia $\geq 80\%$, con ~ 3.23 eV en el ancho de banda prohibida y presentaron emisión en el espectro de fotoluminiscencia en el rango de 500 – 580 nm. Esta emisión se incrementó con la incorporación de cobre a la solución de ZnO. La red cristalina del ZnO tiene estructura hexagonal tipo wurtzita, con naturaleza policristalina y presentaron nanopartículas de 38 – 60 nm de diámetro. Las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu mostraron potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos de acuerdo a las caracterizaciones realizadas.

ABSTRACT

In this work, thin films of ZnO and ZnO doped with copper (Cu-ZnO) were obtained by the Sol gel process, using zinc acetate dihydrate as a precursor material, ethanol as a solvent and monoethanolamine as a stabilizer. They were deposited on the glass substrate by the spin coating coating technique (centrifugation). The thin films of ZnO and Cu-ZnO, were characterized by UV-Vis spectroscopy, contact profilometry, photoluminescence spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy of field emission (FESEM, for its acronym in English) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The films were dried at 80 ° C and heat treated at 400 ° C and 500 ° C. The thin films of ZnO and Cu-ZnO exhibited a% transmittance $\geq 80\%$, with ~ 3.23 eV in the band gap and presented emission in the photoluminescence spectrum in the range of 500-580 nm. This behaviour was increased with the addition of copper to the ZnO solution. The crystal lattice of ZnO has hexagonal wurtzite structure, with polycrystalline nature and presented nanoparticles of 38-60 nm in diameter. The thin films of ZnO and ZnO-Cu showed potential for their application in optoelectronic devices according to the characterizations made.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Aplicaciones de películas delgadas

Las películas delgadas son materiales sólidos (generalmente, hasta $1\ \mu\text{m}$ de espesor), que se obtienen a partir de varios métodos de depósito, como el depósito por baño químico, sputtering, dip coating y spin coating, por mencionar algunos. Debido al espesor de las películas delgadas, éstas son depositadas sobre sustratos, los cuales son láminas de sólidos de mayor espesor, con propiedades físicas y/o químicas propias del sustrato. Los sustratos rígidos utilizados son vidrio, sustratos de silicio (Si), sustratos de arseniuro de galio (GaAs), zafiro, cuarzo, entre otros (Brinker & Scherer, 1990). La elección del tipo de sustrato estará en función de la aplicación de la película delgada. La película delgada se denomina recubrimiento, cuando brinda propiedades nuevas u optimizadas al sustrato. La otra finalidad de películas delgadas es la fabricación de sistemas multicapas cuyas propiedades tienen poca o ninguna relación con el sustrato. Las películas delgadas tienen diversas aplicaciones, que dependen de sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales. De acuerdo a las propiedades de la película delgada, puede tener aplicaciones en celdas solares, baterías de película delgada, láseres de diodo UV, sensores de gas, diodos emisores de luz (LED), películas antirreflectoras y aplicaciones fotocatalíticas (Znaidi, 2010).

1.2 Características físicas y químicas del óxido de zinc

Décadas atrás, el interés en la investigación del ancho de banda de los semiconductores se ha enfocado en el óxido de zinc (ZnO). El ZnO es un material semiconductor tipo II-VI (compuesto por un metal del grupo 12, anteriormente llamado grupo IIB y un grupo no metálico del grupo 16, los calcógenos, anteriormente llamados grupo VI), con ancho de banda prohibida directa de 3.37

eV y fuerte luminiscencia ambos a temperatura ambiente (Khan, *et al*, 2017). Sin embargo, la propiedad que más capta la atención en el ZnO, es su alta energía de enlace de excitación (60 meV), esta energía de unión al excitón permite la absorción de excitones y la recombinación incluso a temperatura ambiente (Prabhu, *et. al*, 2017). De igual manera, posee alta transmisión óptica en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo (Soumya, *et. al*, 2015). El ZnO cristaliza en estructura cristalina zinc blenda (esfalerita) o en la estructura hexagonal, también denominada wurtzita. La fase wurtzita es la más estable y abundante, posee un empaquetamiento hexagonal compacto (Figura 1), donde cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de oxígeno en las esquinas de un tetraedro, y viceversa (Bhushan, *et. al*, 2014). Los parámetros de red en condiciones normales de presión y temperatura son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.21 \text{ \AA}$. Las propiedades mencionadas, han logrado que el ZnO sea potencialmente apropiado para aplicaciones en optoelectrónica, diodos láser, sensores, fotocatalisis, transistores de películas delgadas, entre otras (Bensmaine & Benyoucef, 2014).

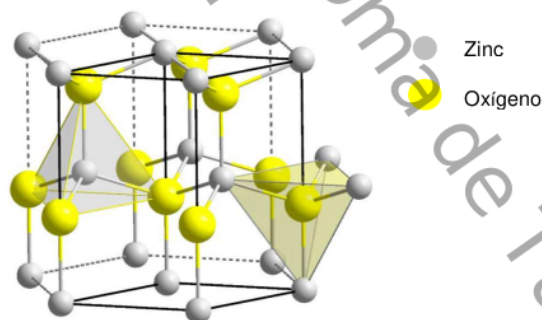


Figura 1. Estructura cristalina tipo wurtzita de ZnO, (Bhushan *et al.*, 2014)

Los defectos nativos o intrínsecos como son las vacancias de zinc y oxígeno (átomos ausentes en las posiciones reticulares regulares), influyen en la estructura cristalina del ZnO mejorando las propiedades fotoluminiscentes. Otro tipo de defecto intrínseco son los defectos intersticiales (átomos adicionales que ocupan intersticios en la red) y los antisitios (un átomo de Zn que ocupa un sitio de red o viceversa).

1.3 Síntesis de partículas de óxido de zinc

Los principales procesos químicos para la síntesis del ZnO son: sol gel, hidrótermico, deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), síntesis en fase vapor y la síntesis más reciente reportada, oxidación por agua caliente (Balela, et. al, 2018). La síntesis del ZnO por el proceso sol gel, es útil para la obtención de películas delgadas de ZnO. El proceso sol gel permite obtener un material sólido de una solución mediante una suspensión coloidal o gel obtenido de la síntesis como paso intermedio.

La síntesis se lleva a cabo a temperaturas bajas (entre 40 y 60 °C) y no se requieren condiciones de alto vacío para los procesos. La síntesis de películas delgadas por la técnica sol gel, involucra reacciones químicas de precursores organometálicos, que se hidrolizan y condensan en forma de una red de óxido. La obtención de películas delgadas mediante la técnica sol gel se puede generalizar en tres pasos: 1) La preparación de la solución precursora; 2) El depósito de la solución sobre el tipo de sustrato de acuerdo a la técnica seleccionada (Balela et al., 2018) y 3) El tratamiento de secado y térmico de la película (Zhang et al., 2015). De acuerdo a la literatura, la síntesis de recubrimientos de ZnO mediante el proceso sol gel involucra varios parámetros, como son la naturaleza del precursor y su concentración, el tipo de solvente y su acidez, el tipo de especie aditiva y su concentración, el tiempo de envejecimiento de la solución, el método de depósito sobre el sustrato y su velocidad, la naturaleza del sustrato y el tratamiento térmico de la muestra (Chebil et al., 2015).

En lo que respecta a la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos, desde hace más de cinco décadas se ha intensificado el interés por obtenerlas, debido a la capacidad de éstas de adherirse a una superficie de diferentes materiales y formas (Nikolic, et. al, 2015). La obtención de estas películas delgadas, puede ser mediante técnicas físicas y/o químicas, de las técnicas más utilizadas en la obtención de películas son: la deposición atómica de capas (ALD, por sus siglas en inglés), pulverización catódica (sputtering), deposición química de vapor, rocío pirolítico, dip coating y spin coating. El depósito mediante la técnica de spin coating (centrifugado) consiste en verter sobre el sustrato en movimiento la solución de ZnO, controlando la velocidad y el tiempo de giro, así como las condiciones de vacío del spin coater (Farrag & Balboul, 2017).

1.4 Motivo de estudio

Las anteriores investigaciones están basadas en el tipo de posibles usos y aplicaciones de estos materiales en la industria optoelectrónica, de ahí que se ha reportado, que las películas delgadas de ZnO presentan un espectro fotoluminiscente en dos bandas de emisión, una en la región ultravioleta (UV) que corresponde a la banda cerca del borde de emisión (near-band-edge) y la otra banda está en la región del visible del espectro electromagnético (Babikier et al., 2014). Los estudios realizados, demuestran mejoras en las emisiones fotoluminiscentes del ZnO al impurificar su estructura, uno de los elementos utilizados para la impurificación del óxido de zinc es el cobre (Cu), debido a que modifica las transiciones de fotoluminiscencia creando niveles localizados de imperfecciones (Joshi et al., 2016). Esta impurificación con Cu (Othman, *et al*, 2016), funciona como activador de luminiscencia en el rango espectral verde que corresponde a $\sim 495 - 570 \text{ nm}$, debido a la incorporación de Cu al ZnO (El Sayed, *et al*, 2013), lo anterior puede deberse a que comparte con el Zn propiedades físicas y químicas similares, como su estructura electrónica que es parecida a la del Zn^{2+} , el radio iónico del Zn^{2+} (0.074 nm), es cercano al del Cu^{2+} (0.073 nm)

(Yang, et. al, 2014). Es por esta razón, que en este trabajo se propuso obtener películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con iones de Cu^{2+} , con propiedades luminiscentes, depositadas en forma de película delgada sobre un sustrato transparente en el rango espectral visible ($\sim 380 - 780 \text{ nm}$). Con este propósito se obtuvieron mediante el proceso de síntesis de sol gel y por la técnica de depósito de spin coating (centrífugado), películas delgadas de ZnO cristalino (con un espesor de 200 a 600 nm) en la estructura tipo wurtzita. Una vez obtenidas las películas de ZnO y ZnO-Cu. Se evaluaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas obtenidas por efecto del proceso de síntesis, de depósito de capas y de los tratamientos de secado y térmicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Babikier, M., Wang, D., Wang, J., Li, Q., Sun, J., Yan, Y., Jiao, S. (2014). Cu-doped ZnO nanorod arrays: The effects of copper precursor and concentration. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-199>
- Balela, M. D. L., Acedera, R. A., Flores, C. L. I., & Pelicano, C. M. O. (2018). Surface modification of ZnO nanostructured film prepared by hot water oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.055>
- Bensmaine, S., & Benyoucef, B. (2014). Effect of the temperature on ZnO thin films deposited by r.f. magnetron. *Physics Procedia*, 55, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.021>
- Bhushan, B., Luo, D., Schricker, S. R., Sigmund, W., & Zauscher, S. (Eds.). (2014). *Handbook of Nanomaterials Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. United Kingdom: Academic Press, Inc. An imprint of Elsevier.
- Chebil, W., Fouzri, A., Fargi, A., Azeza, B., Zaaboub, Z., & Sallet, V. (2015). Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method. *Materials Research Bulletin*, 70, 719–727. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.003>
- El Sayed, A. M., Said, G., Taha, S., Ibrahim, A., & Yakuphanoglu, F. (2013). Influence of copper incorporation on the structural and optical properties of ZnO nanostructured thin films. *Superlattices and Microstructures*, 62, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.07.005>

Farrag, A. A. G., & Balboul, M. R. (2017). Nano ZnO thin films synthesis by sol-gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(1), 269–279. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4277-8>

Joshi, K., Rawat, M., Gautam, S. K., Singh, R. G., Ramola, R. C., & Singh, F. (2016). Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.093>

Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029>

Nikolic, M., Lawther, J. M., & Sanadi, A. R. (2015). Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(3), 445–461. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9659-2>

Othman, A. A., Ali, M. A., Ibrahim, E. M. M., & Osman, M. A. (2016). Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 399–411. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.131>

Prabhu, R. R., Saritha, A. C., Shijeesh, M. R., & Jayaraj, M. K. (2017). Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 220, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.008>

Soumya, S., Mohamed, A., Mohan, K., & Ananthakumar, S. (2015). Enhanced near-infrared reflectance and functional characteristics of Al-doped ZnO nano-

pigments embedded PMMA coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 335–346. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2015.07.012>

Yang, S., Zhang, Y., & Mo, D. (2014). Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 571(P3), 605–608. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.097>

Zhang, X. L., Hui, K. S., Bin, F., Hui, K. N., Li, L., Cho, Y. R., Zhou, W. (2015).
8 Effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of
Al-Ni co-doped ZnO thin films prepared using a sol-gel method. *Surface and
Coatings Technology*, 261, 149–155.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.043>

Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1–3), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>

CAPÍTULO II

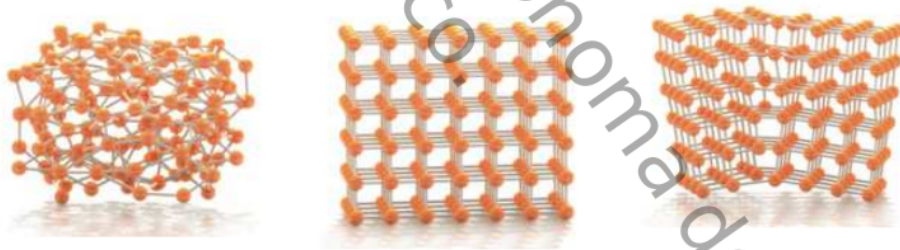
MARCO TEÓRICO

2.1 Clasificación estructural de los materiales

En un material sólido, la disposición espacial de sus átomos (*estructura cristalina*) tiene un papel importante en la determinación de sus propiedades específicas. Con respecto a esa disposición atómica, un sólido puede ser: amorfo, policristalino o cristalino, como se observa en la Tabla I.

La materia, en general, está constituida por átomos, el átomo está compuesto de un núcleo que contiene subpartículas tales como el protón (con carga positiva) y los neutrones sin carga, en su periferia, orbitando alrededor del núcleo se encuentran los electrones, necesarios para que el átomo sea eléctricamente neutro.

Tabla I Descripción de los materiales amorfo, cristalino y policristalino



Amorfo.	Cristalinos	Policristalinos
No se reconoce ningún orden a largo alcance, esto es, la disposición atómica en cualquier porción de un material amorfo es totalmente distinta a la de cualquier otra porción, por ejemplo, el vidrio.	Se encuentran en el extremo opuesto: en un material cristalino los átomos están distribuidos en un conjunto tridimensional ordenado, por ejemplo, el cuarzo.	Constituyen un caso intermedio, en el cual el sólido está formado por subsecciones cristalinas no homogéneas entre sí, por ejemplo, la pirita.

Ilustración: Bryan Christie Design. (Wager & Hoffman, 2011)

Los electrones se distribuyen en órbitas que rodean al núcleo y pueden ser de dos tipos:

- Electrones ligados al núcleo: orbitan en capas interiores del átomo, cerca de este y difícilmente pueden desligarse del mismo.
- *Electrones de valencia*: orbitan en capas exteriores del átomo, en niveles superiores de energía y pueden desligarse en determinadas condiciones del átomo. Del mismo modo, el átomo, acepta en tales niveles electrones externos.

De acuerdo a la teoría de bandas, la banda de valencia (BV) se define como el conjunto de energía que poseen los electrones de valencia, mientras que la banda de conducción (BC) es el conjunto de energía que poseen los electrones para desligarse de sus átomos. En un material conductor la distancia interatómica entre las bandas de energía puede estar solapada; en cambio en un semiconductor la distancia entre bandas está separada y en un aislante se encuentra muy separada. La diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción se denomina banda prohibida (E_g , bandgap, en inglés), como se observa en la Figura 2 (Arrayás & Trueba, 2007).

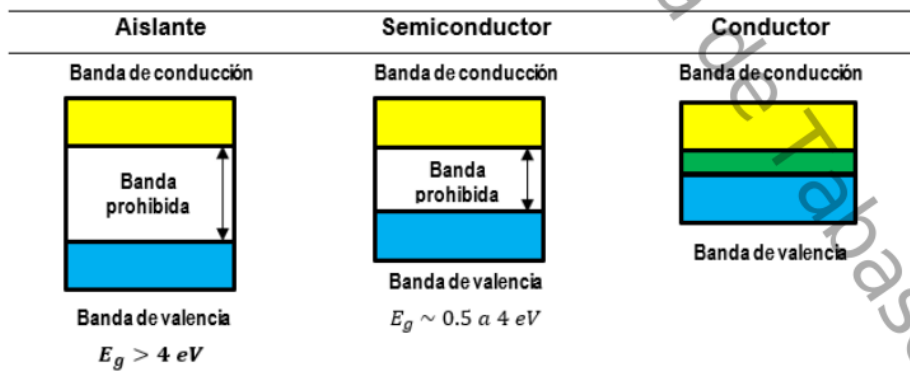


Figura 2. Estructura de bandas de energía

2.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que se comportan como aislantes a bajas temperaturas y se comportan como conductores a temperaturas más altas. Presentan una conductividad eléctrica intermedia, comparados con los metales y aislantes.

2.2.1 Clasificación de semiconductores

Los materiales semiconductores, de acuerdo a su pureza, se clasifican en intrínsecos y extrínsecos.

- **Semiconductor intrínseco**

Un semiconductor es “intrínseco”, cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En los semiconductores intrínsecos existe la misma cantidad de electrones de conducción que huecos.

- **Semiconductor extrínseco**

Un semiconductor es “extrínseco”, cuando presenta un porcentaje de impurezas (dopantes), agregadas de forma intencional a un semiconductor intrínseco, este proceso se conoce como dopaje. En relación del dopante empleado se puede obtener semiconductores tipo P o semiconductores tipo N (Yu & Cardona, 2010)

2.3 Importancia y desarrollo de las películas delgadas

La finalidad principal de las películas delgadas es cambiar las propiedades de superficie de un material, con el objetivo de mejorar las propiedades de la unión película-sustrato, por otro lado, aplicado como recubrimiento, realizará una función en particular, tales como aspecto, adhesión, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, entre muchas otras. En el conjunto película-sustrato, este

último puede funcionar como simple soporte mecánico, o bien, aportar propiedades específicas (transparencia, emisión de luz, etc., según sea el caso), en cambio, la película delgada puede presentar propiedades distintas y con frecuencia superiores a las del propio sustrato (Albella, 2003). El comportamiento de las películas delgadas se basa en la propia microestructura y morfología del material que compone la película. El conocimiento y comprensión del comportamiento y propiedades de las películas delgadas se han desarrollado en sectores importantes de la producción industrial como, la automotriz, construcción, metal-mecánica, dispositivos magnéticos, saneamiento, alimentación, microelectrónica, fotónica y óptica, entre otros (Aegerter et al., 2008), (Mohammadi & Zavvari, 2017), (Mahadik, et. al, 2017), (Makaron et. al., 2017), (Cordero-Arias et al., 2015). Es probable, que la mayor contribución de las películas delgadas a la tecnología actual sea el desarrollo de dispositivos y circuitos integrados de microelectrónica y óptica (Muchuweni, et. al, 2017). El desarrollo de las películas delgadas está ligado con la mejora de las técnicas de deposición y de las de caracterización.

La obtención de películas delgadas está basada en técnicas físicas y/o químicas, de las técnicas utilizadas en la obtención de películas son: la deposición atómica de capas (ALD, por sus siglas en inglés), pulverización catódica (sputtering), deposición química de vapor (CVD, de sus siglas en inglés), rocío pirolítico (spray pyrolysis) y electrodeposición para las técnicas físicas; inmersión (dip coating), recubrimiento por rocío (spray coating) y centrifugado (spin coating) para las técnicas químicas (Guendouz, et. al, 2018). Hoy en día, todos los dispositivos de estado sólido están formados por un apilamiento de capas de diversos materiales sobre un sustrato que puede ser rígido o flexible, dependiendo de la aplicación final (Wang, et. al, 2017), (Zulfiki, et. al, 2015).

2.3.1 Síntesis de óxido de Zinc (ZnO), como material semiconductor por el proceso sol gel

La síntesis de materiales semiconductores, como el ZnO, es una de las vías exploradas en películas delgadas (Supatutkul, et. al, 2016). Uno de los métodos empleados para la síntesis de ZnO, es el proceso sol gel, es de los procesos más utilizados debido a su simplicidad, la rentabilidad del proceso, facilidad de control de componentes químicos y el control en la composición final (Zanella, 2012). Este método de síntesis, tiene la ventaja de utilizar baja temperatura (60°C) durante el procesamiento. El proceso sol gel es un método de síntesis, que inicia con precursores moleculares para la preparación de un coloide, obteniendo un material sólido a partir de un sol o un gel como paso intermedio. La síntesis vía sol gel comprende la transformación de precursores moleculares dentro de una red de óxido por hidrólisis (adición de pequeñas cantidades de agua a la solución) y reacciones de condensación (Znaidi, 2010).

Dependiendo de la naturaleza del precursor molecular, se utilizan dos rutas; alcóxidos metálicos en solventes orgánicos o sales metálicas en soluciones acuosas. Sin embargo, los principales métodos para la síntesis de ZnO reportada en la literatura mediante el proceso sol gel, son intermedios entre las dos rutas, debido al uso de sales metálicas en soluciones alcohólicas. Se reporta la obtención de ZnO partiendo de sales inorgánicas (nitratos, cloruros y percloratos) o sales orgánicas como acetatos disueltos en medios alcohólicos. Se cree que los precursores en este medio desarrollan un proceso que involucra la formación *in situ* de alcóxidos o alcoxi-complejos.

Finalmente, estos complejos se transforman por hidrólisis y polimerización para obtener el óxido. Los precursores más comunes que han sido utilizados para la obtención de películas de ZnO por el proceso sol gel, se enlistan en la Tabla II, así como las características reportadas en la literatura. Los solventes más utilizados para la síntesis de ZnO por el proceso sol gel son alcoholes, debido a

que los alcóxidos son muy sensibles a la humedad, es por ello que la hidrólisis para la formación del gel se lleva a cabo utilizando alcohol como solvente. El alcohol debe presentar una constante dieléctrica relativamente alta para disolver las sales inorgánicas, ya que a medida que la constante dieléctrica del medio crece, la fuerza entre las cargas decrece. En la Tabla III se enlistan los alcoholes más utilizados, así como las constantes dieléctricas y puntos de ebullición de los mismos.

Tabla II. Características de precursores de ZnO para la síntesis por el proceso sol gel

Precursor	Características	Síntesis
Alcóxidos metálicos (etóxidos y propóxidos)	Sensibles a la humedad Reactivos Costo elevado	La velocidad de la reacción afecta la uniformidad del recubrimiento. Si la longitud de la cadena es más larga la reacción es más lenta. (Luo & Schricker, 2014)
Sales inorgánicas (nitratos, cloruros y percloratos)	Bajo costo Facilidad de uso Disponibilidad comercial Difícil eliminación de especies aniónicas en el producto final	Nitratos, dificultad de obtener soles de manera reproducible. Cloruro muestra una rápida coagulación de la solución. Perclorato se obtiene una suspensión turbia
Sales orgánicas (acetato de zinc)	Bajo costo Facilidad de uso Disponibilidad comercial	Soluciones estables traslúcidas Posibilidad de reproducir la solución.

Independientemente de la naturaleza del solvente, la reacción del precursor (sales orgánicas) bajo hidrólisis y polimerización inorgánica se lleva a cabo la aglomeración de partículas en forma de soles que consisten en nanopartículas de ZnO (Znadi, 2010).

Un tercer componente en la síntesis de ZnO por el proceso sol gel, igual de importante que el precursor y el solvente; es el aditivo, comúnmente conocido como estabilizador.

El aditivo tiene varias funciones, estabilizar el sol, facilitar la formación de complejos y contribuye a la formación de película durante el recubrimiento. Algunos de los estabilizadores frecuentemente utilizados en la síntesis de ZnO por el proceso sol-gel son las aminas, de las cuales la monoetanolamina y la dietanolamina se encuentran entre las más utilizadas, además, presentan menores riesgos para la salud y ambientales en comparación con las aminas aromáticas, en la Tabla IV se enlistan las principales aminas utilizadas en la síntesis de ZnO por el proceso sol gel.

Tabla III. Constante dieléctrica y puntos de ebullición de algunos alcoholes

Alcohol	Fórmula	Constante dieléctrica a 20°C	Punto de ebullición (°C)
Metanol	CH_3OH	32.35	64.7
Etanol	CH_3CH_2OH	25.00	78.3
1-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	20.81, 20.10 (25°C)	97.2
2-propanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	18.62	82.2
1-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	17.80	117.7
2-butanol	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	15.80 (25°C)	99.5
2-metoxietanol	$CH_3OCH_2CH_2OH$	16.90	124.6

Tabla IV. Características de aminas para la síntesis de ZnO por el proceso sol gel

Nombre (abreviatura)	Fórmula química	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Viscosidad (mPas, @25°C)	pH
Monoetanolamina (MEA)	$(CH_2CH_2OH) - NH_2$	170	1.012	19.4	11.8
Dietanolamina (DEA)	$(CH_2CH_2OH)_2 - NH$	271	1.097	351	11.5
Trietanolamina (TEA)	$(CH_2CH_2OH)_3 - N$	335	1.124	592	11
Trietilamina (TeA)	$(CH_2CH_2)_3 - N$	90	0.726	0.363	12.7

La obtención de películas delgadas mediante el proceso sol gel, consiste en hidrolizar la solución precursora y el envejecimiento de la solución condensada. Se continúa con el depósito de la solución precursora sobre el sustrato por la técnica escogida y se finaliza con el tratamiento de secado y térmico de la película.

Las películas delgadas de ZnO, involucran muchos parámetros como son: la naturaleza del precursor y su concentración, el tipo de solvente y la acidez del mismo, el tipo de aditivo y su concentración, el tiempo de envejecimiento de la solución precursora, el método de recubrimiento y la velocidad, el tipo de sustrato y el pre y pos tratamiento de temperatura.

2.3.2 Mecanismos de crecimiento durante la síntesis por el proceso sol gel

En la literatura se reporta que la obtención de materiales mono o policristalinos por el proceso sol gel en forma de polvos o coloides, inicia con la hidrólisis del precursor de Zn en un solvente (generalmente alcohol), formando iones de Zn^{2+} , que reaccionan con aniones OH^- presentes en el solvente, produciendo especies

hidróxilo. En este medio, se lleva a cabo una hidrólisis forzada¹ y la condensación de iones de Zn^{2+} es relativamente lenta, debido a las bajas cantidades de agua, así como a la acción del agente complejante (anión o molécula que se une a un átomo de un metal para formar un ion complejo). Durante la síntesis, las especies nucleófilicas (especie que reacciona cediendo un par de electrones libres a otra especie) presentes (ME^- , OH^- y CH_3COO^-) compiten por el Zn^{2+} y el ataque de un grupo OH^- conduce a la formación de pequeños oligómeros (molécula formada por unidades estructurales similares) de zinc-oxo-acetato. Los cuales, se espera que se formen en la etapa inicial partiendo de la hidrólisis forzada gradual de complejos solubles como el $Zn - ME^-$ o $Zn - OCOCH_3$ durante el envejecimiento. La condensación progresiva de los restos hidrolizados da lugar al coloide o precipitado (Bhushan, et. al, 2014) .

2.3.3 Películas delgadas de ZnO

Las características reportadas de las películas delgadas de ZnO varían en función del precursor, el proceso de síntesis, técnica de depósito, el tratamiento térmico y la impurificación con otro elemento metálico. Investigadores han analizado las propiedades ópticas y fotoluminiscentes de la película de ZnO impurificada con cobre, los espectros muestran la emisión de un pico centrado $\sim 523\text{ nm}$ (2.37 eV), este resultado se atribuye principalmente a dopantes de Cu en ZnO, lo que significa que los iones Cu^{2+} se incorporaron con éxito en la matriz de ZnO durante la depositación, sustituyendo el Zn (Allabergenov, et. al, 2013). La investigación realizada por J. Alvarado (Alvarado, et al., 2015), reporta en películas con tratamiento térmico de 200° a 1000°C , la emisión de fotoluminiscencia en una longitud de onda de $\sim 495 - 570\text{ nm}$ y $\sim 620 - 750\text{ nm}$ del espectro electromagnético visible que corresponde al rango verde y rojo respectivamente, debidas a la contribución de los defectos de vacancias de oxígeno (V_o) y vacancias de zinc (V_{Zn}). En el estudio de las películas de ZnO y ZnO impurificado con cobre los investigadores concluyen que las propiedades

¹Se denomina forzada, por la formación de agua como producto durante la síntesis.

ópticas y de emisión de fotoluminiscencia son potencialmente aplicables en dispositivos optoelectrónicos.

2.3.4 Método de obtención de películas delgadas por centrifugado (*spin coating*)

Las técnicas de depósito para la obtención de películas delgadas partiendo de una solución, son *spin coating* (centrifugado) y *dip coating* (inmersión), entre otras. La técnica de centrifugado es una de las más utilizadas para obtener películas delgadas sobre sustratos. La ventaja de la técnica es la facilidad de realizar el recubrimiento de manera uniforme, partiendo de un grosor en nanómetros hasta unas cuantas micras (Znaidi, 2010). La técnica de centrifugado es un método efectivo y de bajo costo, involucra la obtención de una película delgada uniforme a través de la superficie de un sustrato, con la solución precursora mientras el sustrato gira (recubrimiento dinámico) o cuando el sustrato se encuentra detenido (recubrimiento estático). En un recubrimiento estático, la solución se coloca sobre el sustrato mientras está estacionario y normalmente todo el sustrato es cubierto por la solución antes de que comience la rotación, el proceso de centrifugado se inicia y se lleva a la velocidad requerida lo más rápido posible. En un recubrimiento dinámico, el sustrato comienza a girar primero y se le permite alcanzar la velocidad de centrifugado deseado antes de dispensar la solución al centro del sustrato. La fuerza centrífuga atrae rápidamente la solución desde el medio del sustrato a través de toda el área antes de que se seque. Determinar el tipo de dispensación es importante, en general, se elige el suministro dinámico porque es un proceso más controlado que proporciona mejores resultados de sustrato a sustrato. Debido a que el solvente de la solución tiene menos tiempo de evaporarse antes de que el equipo comience a girar, se obtiene un recubrimiento transparente y homogéneo. Además, la velocidad de la rampa y el tiempo de dispensación son menos críticos, considerando el tiempo

necesario para que el sustrato alcance la velocidad programada deseada (Lidzey, et. al, 2018)

Los pasos generales para el recubrimiento mediante la técnica de centrifugado dinámico son:

- 1.- La solución se aplica (generalmente con una pipeta) sobre el sustrato, que normalmente es vidrio, el sustrato comienza a girar hasta alcanzar la velocidad de giro programada (típicamente una velocidad mayor a 1000 rpm), bajo condiciones de vacío del equipo.
- 2.- Se alcanza una velocidad de centrifugado más alta que extienda el recubrimiento en la superficie del sustrato.
- 3.- En la última etapa, el flujo de aire evapora parte del solvente, dejando una película en la superficie.

En la Figura 3 se esquematizan los pasos 1 a 3 del proceso de centrifugado.

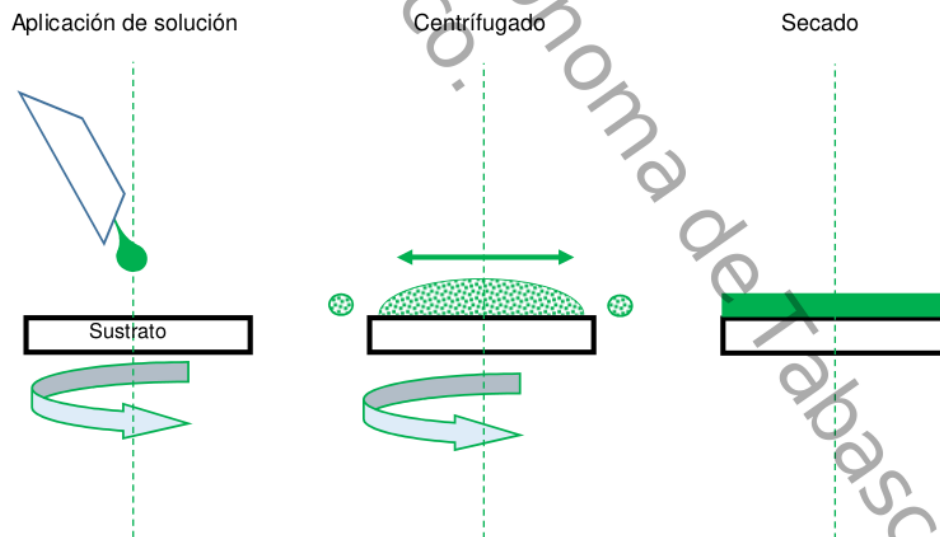


Figura 3. Formación de películas delgadas por el proceso de centrifugado

Las películas obtenidas pasan a un tratamiento de secado para continuar con la evaporación del solvente hasta su eliminación. La rotación del equipo se realiza a alta velocidad por lo que la fuerza centrípeta combinada con la tensión superficial de la solución atrae el líquido en un recubrimiento uniforme. Las propiedades de la película resultante dependen en gran medida de la configuración del proceso de centrifugado (la velocidad y el tiempo de centrifugado), de la viscosidad y la evaporación de la solución.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aegerter, M. A., Almeida, R., Soutar, A., Tadanaga, K., Yang, H., & Watanabe, T. (2008). Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47(2), 203–236. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1761-9>

Albella, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Allabergenov, B., Chung, S.-H., Jeong, S. M., Kim, S., & Choi, B. (2013). Enhanced blue photoluminescence realized by copper diffusion doping of ZnO thin films. *Optical Materials Express*, 3(10), 1733. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001733>

Alvarado, J. A., Maldonado, A., Juárez, H., Pacio, M., & Perez, R. (2015). Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 971–975. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.100>

Arrayás, M., & Trueba, J. L. (2007). *Electromagnetismo, circuitos y semiconductores*. Madrid, España: Dykinson.

Bhushan, B., Luo, D., Schrick, S. R., Sigmund, W., & Zauscher, S. (Eds.). (2014). *Handbook of Nanomaterials Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9>

Cordero-Arias, L., Cabanas-Polo, S., Goudouri, O. M., Misra, S. K., Gilibert, J., Valsami-Jones, E., Boccaccini, A. R. (2015). Electrophoretic deposition of ZnO/alginate and ZnO-bioactive glass/alginate composite coatings for antimicrobial applications. *Materials Science and Engineering C*, 55, 137–144. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.05.034>

-
- Guendouz, H., Bouaine, A., & Brihi, N. (2018). Biphasic effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique. *Optik*, 158, 1342–1348. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.025>
- Lidzey, D., Kingsley, J., & Buckley, A. (2018). Ossila Ltd. Retrieved from <https://www.ossila.com/>
- Luo, D., & Schriker, S. R. (2014). *Handbook of Nanomaterials Properties*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9>
- Mahadik, S. A., Pedraza, F., & Mahadik, S. S. (2017). Comparative studies on water repellent coatings prepared by spin coating and spray coating methods. *Progress in Organic Coatings*, 104, 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.006>
- Makaron, E., Koutzagiotti, G., Salmas, C., Ntalos, G., Skoulikidou, M.-C., & Tsamis, C. (2017). Enhancing wood resistance to humidity with nanostructured ZnO coatings. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.03.003>
- Mohammadi, S., & Zavvari, M. (2017). High performance n-ZnO/p-metal-oxides UV detector grown in low-temperature aqueous solution batch. *Thin Solid Films*, 626, 173–177. <https://doi.org/10.1016/tsf.2017.02.034>
- Muchuweni, E., Sathiaraj, T. S., & Nyakoty, H. (2017). Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 3(Transparent conducting oxides). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00285>
- Supatutkul, C., Pramchu, S., Jaroenjittichai, A. P., & Laosiritaworn, Y. (2016). Density functional theory investigation of surface defects in Sn-doped ZnO. *Surface & Coatings Technology*, 298, 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.013>

Wager, J. F., & Hoffman, R. (2011). Thin, Fast, and Flexible. *IEEE Spectrum*.
<https://spectrum.ieee.org/semiconductors/materials/thin-fast-and-flexible-semiconductors>

Wang, Y., Ma, J., Xu, Q., & Zhang, J. (2017). Fabrication of antibacterial casein-based ZnO nanocomposite for flexible coatings. *Materials and Design*, 113, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.082>

Yu, P. Y., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors* (fourth edi). Berkeley, CA: Springer Heidelberg Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *www.mundonano.unam.mx*, 5(1), 69–81. www.mundonano.unam.mx

Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1–3), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>

Zulfiki, Z., Kalita, G., & Tanemura, M. (2015). Fabrication of transparent and flexible carbon-doped ZnO field emission display on plastic substrate. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2, 145–148. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409557>

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de soluciones de ZnO y ZnO impurificado con cobre por el proceso sol gel

Para la obtención de las películas de ZnO y ZnO-Cu, se utilizó como precursor el acetato de zinc dihidratado $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$, para hidrolizar y obtener una solución transparente y homogénea de ZnO. Para realizar el dopaje de la solución de ZnO, se sintetizó una solución a base de nitrato de cobre II $Cu(NO_3)_2$, que posteriormente se agregó a la solución de ZnO. La solución precursora se dejó envejecer durante 72 horas a temperatura ambiente para permitir la formación de partículas de ZnO. Transcurrido este tiempo, se depositó la solución mediante la técnica de centrifugado sobre vidrio previamente lavado (Znaidi, 2010). En la Figura 4 se muestra un esquema general desde la síntesis de la solución precursora hasta la obtención de películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con cobre por el proceso sol gel mediante la técnica de depósito de centrifugado. El procedimiento, para la obtención de la solución de ZnO, se realizó de la siguiente manera. Para la síntesis de la solución de ZnO; se agregó por goteo alcohol etílico a la sal de acetato de zinc dihidratado en agitación constante con una concentración de 0.8 molL^{-1} .

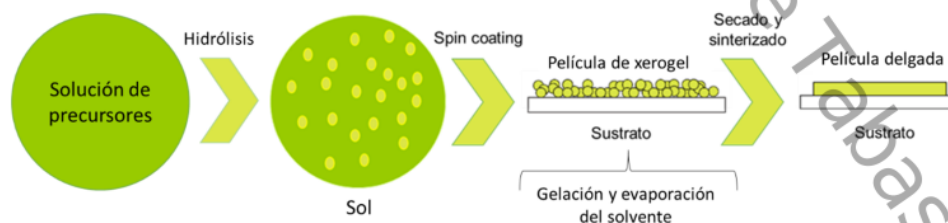


Figura 4. Esquema general del proceso sol gel para la obtención de películas delgadas.

En la Tabla V se indica la lista de reactivos utilizados en la síntesis de ZnO y ZnO dopado con cobre. Posteriormente, se agregó por goteo etanolamina, con una relación molar 1:1 (con respecto al acetato de zinc dihidratado), para permitir la adecuada disolución del acetato de zinc dihidratado. A continuación, se incrementó la temperatura de la solución a 60 °C, la solución se mantuvo en agitación a 60 °C durante una hora. La solución final obtenida era transparente y homogénea. La solución sintetizada se dejó envejecer durante 72 horas para su posterior uso para el recubrimiento del vidrio. La solución de Cu se sintetizó con una concentración de 0.05 %mol, utilizando nitrato de cobre II como precursor, disuelto en alcohol etílico y acetonitrilo, con una concentración de 50 % V/V con respecto al alcohol etílico. La preparación de la solución de Cu se llevó a cabo en agitación constante durante treinta minutos a temperatura ambiente. Se mezcló la solución precursora de ZnO con la solución de Cu, para adicionar iones de cobre al ZnO, se utilizó una relación de 2.46 %mol de solución de Cu con respecto a la solución final. En la Figura 5 se indica el proceso general de síntesis de ZnO, el precursor utilizado y las condiciones de síntesis de la solución.

Tabla V. Reactivos para la síntesis de ZnO y ZnO-Cu por sol gel

Reactivos	Marca	Fórmula condensada	Masa molecular (gmol^{-1})	Densidad (gcm^{-3})	Pureza (%)
Solución precursora de Óxido de Zinc					
Acetato de zinc dihidratado	CIVEQ	$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	219.5	1.740	99.8
Monoetanolamina	J. T. Baker	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	61.08	1.012	99.5
Alcohol Etílico	J. T. Baker	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	0.789	99.5
Solución precursora de Cobre					
Nitrato de cobre II	Reasol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.57	3.050	99.5
Alcohol Etílico	J. T. Baker	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	0.789	99.5
Acetonitrilo	Honeywell	CH_3CN	41.05	0.786	99.7

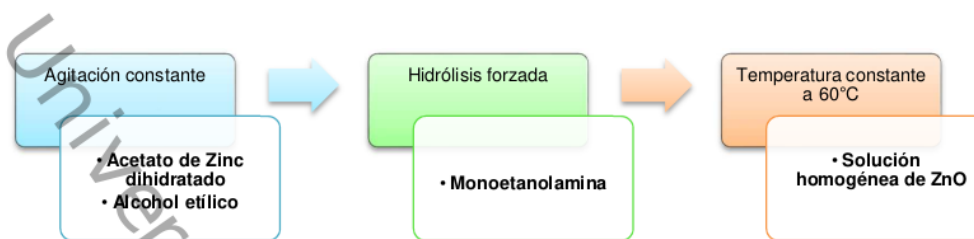


Figura 5. Proceso general de síntesis de ZnO

El rendimiento de la solución de ZnO, sintetizada con acetato de zinc dihidratado, etanol y monoetanolamina; obtuvo un rendimiento de 85.62%. La relación molar de la solución es 1:1 con respecto a la monoetanolamina, por lo que la fórmula para calcular la masa teórica o rendimiento teórico de la solución es la ecuación 1.

$$\frac{m_p}{PM_p} (PM_{ZnO}) = \text{masa teórica ó rendimiento teórico} \dots (1)$$

Donde, m_p es la masa del acetato de zinc (g), PM_p es el peso molecular del acetato de zinc (g) y PM_{ZnO} es el peso molecular del óxido de zinc.

Sustituyendo los datos, para obtener la masa de ZnO se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{0.882 \text{ g Ac de zinc}}{219.4868 \text{ g}} \left(\frac{1}{1} \right) (81.380 \text{ g}) = 0.327 \text{ g de ZnO}$$

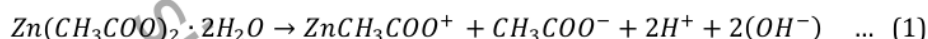
Para el cálculo del % de rendimiento se utiliza la ecuación 2.

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \right) \times 100 \dots (2)$$

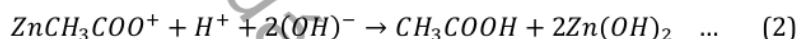
Sustituyendo datos, para 5 ml de solución se obtuvieron 0.28 g de polvo de ZnO, por lo tanto el porcentaje de rendimiento resulta,

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{0.280 \text{ g}}{0.327 \text{ g}} \right) \times 100 = 85.62\%$$

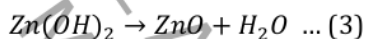
La literatura sugiere que durante la reacción química del acetato de zinc en el solvente etanol; hay un producto intermediario, el cual es llamado monoacetato de zinc (Dahnoun, *et al*, 2017). La reacción de la síntesis se desarrolla a continuación:



El monoacetato de Zinc que se forma en la reacción (1) se hidroliza mediante la reacción (2):



El óxido de Zinc se forma en la reacción química (3):



3.2 Limpieza de los sustratos de vidrio

Los sustratos de vidrio utilizados, fueron previamente desengrasados, los vidrios se sometieron a baño ultrasónico en agua bidestilada, alcohol isopropílico y acetona, durante 10 minutos en cada medio de limpieza. Para eliminar los residuos de los vidrios se secaron con una pistola de aire caliente hasta la eliminación total mediante escurrimiento (Kumar et al., 2013).

3.3 Técnica de depósito por centrifugado y tratamiento de secado y térmico de las películas de ZnO y ZnO-Cu

Para realizar el depósito de las soluciones de ZnO y ZnO dopada con Cu en los sustratos de vidrio, se utilizó la técnica de centrifugado, mediante un recubrimiento dinámico. Las condiciones de trabajo del equipo spin coater marca

Laurell, fue de 70 *PSI* de nitrógeno de presión de salida del tanque, operando el equipo con un flujo de vacío de 23.6 *PSI*. Se realizó el depósito en sustratos de vidrio con una medida de 2.5 *cm* x 2.5 *cm*, utilizando un volumen de solución de 0.1 *ml*, con 10 *cP* de η y a una velocidad de giro de 2500 *rpm*, con un tiempo de giro de 1 *min* con 5 *s* (Marin et al., 2016). Obteniéndose Las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu, uniformemente depositadas sobre el vidrio, las cuales fueron sometidas a tratamientos de secado a 80 °C y sinterizadas a 400 y 500 °C en rampas de 6 °C *min*⁻¹. Conociendo que mediante el proceso de spin coating, se obtienen películas delgadas con espesores del orden de nm y que está en función de la viscosidad de la solución empleada, la cantidad de solución a depositar y la velocidad de giro. En este trabajo, se replicó tres veces el procedimiento de depósito para obtener un recubrimiento más grueso formado por películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu transparentes a la luz visible y libre de fracturas, además de estar uniformemente depositadas y con buena adherencia al sustrato. La finalidad de obtener una película final más gruesa (de hasta tres capas), se debió a que al aumentar el espesor, se aumenta la concentración de los portadores de carga del óxido de zinc, que son los responsables de la aplicación de estos materiales como diodos emisores de luz (Liau & Huang, 2017).

3.4 Técnicas de caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu

Las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu fueron caracterizadas para conocer las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas, utilizando diferentes técnicas que a continuación se describen.

3.4.1 Medición de la estructura del ZnO y ZnO-Cu por difracción de rayos X (DRX)

Para identificar las fases cristalinas y características estructurales de un material mono o policristalino se realiza por la técnica de difracción de rayos x (DRX). El

fenómeno de difracción consiste en la interferencia entre ondas que se ocasiona cuando existe uno o varios objetos en su trayectoria, los cuales tienen la capacidad de dispersar la onda y están separadas por distancias semejantes en magnitud a la longitud de onda que les incide. Los rayos X se generan en un dispositivo que se conoce como tubo de rayos X, en un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de tungsteno (W) que emite electrones ¹⁰ que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo, el haz de electrones emitidos incide sobre un blanco metálico, cuando los electrones entran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X de una determinada longitud de onda ($0.07 \text{ a } 0.2 \text{ nm}$) sobre la muestra. Debido a que un material cristalino presenta un acomodo en capas, el haz de rayos X es difractado (reflexión) para formar un patrón de difracción. Los rayos dispersados emergen a un ángulo 2θ con respecto a la dirección de los rayos incidentes, en algunas direcciones los rayos dispersados están completamente en fase y por lo tanto, se refuerzan entre ellos para formar rayos difractados. De acuerdo a la ley de Bragg (Alvarado, et.al, 2015), los rayos difractados estarán en fase si la diferencia de fase es igual a un número n entero de longitudes de onda, como se muestra en la ecuación 4.

$$n\lambda = 2d\text{seno}\theta \quad (4)$$

Donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar y λ ⁶ es la longitud de onda de los rayos X. La intensidad de los rayos difractados es medida como una función del ángulo de difracción (2θ) y la orientación de la muestra. La medición de la difracción de rayos X es una técnica no destructiva y no requiere preparación detallada de la muestra.

La identificación de fases cristalinas, la determinación de cambios de fase y tamaños promedio de cristal se realizaron por difracción de rayos X para las

películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5418 Å de 20 ° a 70 ° en la escala de 2 θ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de conteo de 192 *segundos*. En el difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance.

3.4.2 Evaluación de la calidad óptica de las películas por espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible, es una técnica de caracterización que utiliza la luz en la región de radiación visible y adyacentes (el cercano UV y el cercano infrarrojo) del espectro electromagnético, sometiendo a las moléculas a transiciones electrónicas desde el estado basal al estado excitado. Esta técnica analiza la cantidad de radiación electromagnética (en el rango UV-Visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Para que exista interacción entre la radiación electromagnética incidente y la materia, la longitud de onda λ tiene que tener el mismo tamaño o menor de las dimensiones del material irradiado (Thirumoorthi & Thomas Joseph Prakash, 2015).

De acuerdo a la ley de Beer, la absorbancia depende de la longitud de la trayectoria del haz de radiación (el espesor de las películas, para esta aplicación), la absortividad molar (inherente al material) y la concentración molar de la especie absorbente. Suponiendo que solo los cristales de ZnO son responsables de la absorción de radiación en la región de absorción fundamental, se puede deducir que los diferentes valores de absorbancia dependen principalmente de la cristalinidad y el espesor de las películas. Por lo tanto, se puede esperar que las películas más cristalinas absorban más que aquellas con menos grados de cristalinidad (Hosseini Vajargah, et. al, 2013). En ese sentido, se caracterizaron

las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu mediante la espectroscopia Uv-Vis de acuerdo a la descripción siguiente.

Para la evaluación de la calidad óptica de las películas de ZnO y ZnO-Cu, se utilizó un espectrómetro AvaSpec 2048 y la fuente de luz ultravioleta visible AvaLight-DH-S-BAL y un soporte para sustratos, se realizó la medición de % de transmitancia, al hacer pasar en la muestra un haz de luz, se obtuvo un espectro resultado de una fracción de la radiación incidente transmitida que se visualizó en el software Avasoft 7.4. La medición se realizó tomando como referencia el % de transmitancia del vidrio sin recubrir, el software guarda esa medición, como línea base y partiendo de esta, se midieron las películas de ZnO y ZnO-Cu. Para realizar esta medición por espectroscopia UV-Vis la película delgada sobre sustrato de vidrio no requiere preparación alguna, porque la técnica es no destructiva.

3.4.3. Análisis de emisión de luz de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu por espectroscopia de fotoluminiscencia

El análisis por espectroscopia de fotoluminiscencia consiste en la absorción de energía emitida por una fuente sobre el material, con una subsecuente emisión de luz. Es una técnica importante para medir la pureza y calidad cristalina de semiconductores. Las características del espectro de emisión pueden ser utilizadas para identificar niveles superficiales, de impurezas y para estimar desordenes en aleaciones. Las emisiones de fotoluminiscencia ofrecen información acerca de las transiciones de energía, que puede ser usada para determinar niveles de energía electrónicos. La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica simple, versátil y no destructiva. Los defectos e impurezas cambian el orden de la red y alteran la estructura de las bandas. La perturbación usualmente puede ser caracterizada por un nivel de energía discreto.

que se encuentra entre la banda de conducción y la banda de valencia (Alvarado et al., 2015). Dependiendo del defecto o impureza, éste puede dar lugar a transiciones entre niveles donadores o aceptores.

La espectroscopía de fotoluminiscencia fue realizada con un láser He-Cd marca Kimmon con una longitud de onda de excitación de 325 nm (debido a que se requiere de una energía de excitación mayor a la energía del ancho de banda, $h\nu_{exc} > E_g$) y una potencia de 200 mW. Esta técnica consiste en la respuesta de des-excitación de la película posterior a la fotoexcitación de electrones de la película mediante el láser. La luminiscencia resultante es analizada mediante un espectrómetro y los picos en el espectro representan una medida de los niveles de energía en las películas de ZnO y ZnO-Cu. Para realizar la medición de fotoluminiscencia, las películas no requieren preparación, debido a que es una técnica no destructiva (Wang, et. al, 2018).

3.4.4 Evaluación química y estructural del ZnO de las películas por espectroscopía Raman

¹¹ El análisis mediante espectroscopía Raman consiste en la evaluación de luz dispersada por un material al hacer incidir sobre él un haz de luz monocromático. La evaluación mediante espectroscopía Raman permite realizar la medición indirecta de la frecuencia de vibración de los átomos en la película. ⁵ El efecto Raman se produce cuando la luz del láser incide con una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. Cuando la luz del láser incide en la muestra, los electrones son excitados a un estado virtual. Por lo que ⁵ la molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, relajándose a un estado vibracional excitado, que genera la dispersión Raman Stokes. En cambio, si la molécula estaba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes. La

espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre la muestra sin preparación especial previa, y no altera la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva (Hsu, et. al, 2014).

El análisis de los modos de la comprensión o tensión de las estructuras químicas por efecto de la temperatura de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu, se realizó por espectroscopía Raman con un equipo Alpha 300 Witec Focus Innovations, la longitud de onda del láser fue de 488 nm (para lograr inducir un cambio entre las fuerzas de atracción entre los átomos, es decir, el momento dipolar), con un tiempo de integración de 2 segundos.

3.4.5 Análisis morfológico superficial de las películas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El análisis de la superficie de la película por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo consiste en el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, la información que se obtiene corresponde a electrones secundarios o electrones retro dispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. Los electrones se liberan de una fuente de emisión de campo y se aceleran en un gradiente de campo eléctrico elevado. Dentro de la columna de alto vacío, los llamados electrones primarios se enfocan y desvían mediante lentes electrónicas para producir un haz de exploración estrecho que bombardea el objeto. Como resultado, se emiten electrones secundarios desde cada punto del objeto (Sahu & Huang, 2006). El ángulo y la velocidad de estos electrones secundarios se relacionan con la estructura de la superficie del objeto. Un detector atrapa los electrones secundarios y produce una señal electrónica. Esta señal se amplifica y se transforma en una imagen de escaneo de video que se puede ver a través del monitor o a través de una imagen digital y se procesa para un análisis posterior.

El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía focalizados, con lo que se obtiene una mejor resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 – 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. El método más utilizado es el de formación de imágenes de electrones secundarios, debido a que los electrones secundarios son emitidos desde muy cerca de la superficie de la muestra y se genera una imagen en blanco y negro de la topografía y morfología de la muestra. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz que se reflejan de la muestra por dispersión elástica, surgen de localizaciones más profundas dentro de la muestra y generan una imagen en blanco y negro en la que se recibe información de la composición de la muestra.

El análisis de morfología de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu se realizó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7100F a 5 kV y 10 kV de voltaje de aceleración, con un cañón de emisión de campo, con detector de electrones secundarios, en condiciones de alto vacío, con una magnificación de $\times 10$ a $\times 1,000,000$. Las imágenes se procesaron en el Software In Touch Scope TM.

Para la medición por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), las muestras deben tener un tamaño adecuado para quedar soportadas rígidamente de forma apropiada al portamuestra del equipo. De acuerdo al portador de portamuestra se pueden colocar hasta 6 muestras. Para obtener la formación de imágenes en el FESEM, las muestras deben ser conductoras, al menos en la superficie. Las muestras que no son conductoras tienden a cargarse cuando son escaneadas por el haz de electrones, principalmente en el modo de captura de imagen por electrones secundarios, esto provoca imágenes distorsionadas y con defectos. Para evitar esos defectos de imagen, la muestra se recubre con una capa ultra fina de un material

eléctricamente conductor, como el grafito para las películas de ZnO y ZnO-Cu. Los materiales conductores de uso general para el recubrimiento de muestras incluyen oro, aleación de oro/paladio, osmio, iridio, tungsteno, cromo y grafito.

3.4.6 Medición del tamaño y forma del ZnO de las películas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El funcionamiento de un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de la muestra, su interacción con los electrones presentes en la muestra genera una variedad de radiación, que puede proporcionar mucha información sobre la muestra. La dispersión elástica proporciona patrones de difracción y no se pierde energía en este proceso. La interacción inelástica del haz de electrones con los electrones en las dislocaciones, los límites del grano y las partículas de la segunda fase, en la muestra puede conducir a cambios en la intensidad de los electrones transmitidos. Tanto la dispersión elástica como la inelástica pueden proporcionar información inmensa sobre la muestra (Phoohinkong, et. al, 2017).

Para analizar las transformaciones de fase de la película delgada de ZnO y ZnO-Cu se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), para esto se utilizó un equipo modelo JEM-2100 con pieza polar de ultra alta resolución. El voltaje de operación del microscopio es de 200 Kv y una fuente de emisión de electrones de LaB6 (hexaboruro de lantano). Las micrografías obtenidas se realizaron en el modo campo claro, la imagen de difracción fue obtenida en el modo SA DIFF (Select Area Diffraction, por sus siglas en inglés). El límite de resolución del microscopio es de 1.9 Å punto a punto y 1.14 Å lineal, con una magnificación máxima de 1.5 millones de aumentos.

La preparación de la muestra de las películas delgadas que fueron medidas en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, consistió en

desprender la película del sustrato, en primer instancia, se remarcó sobre la película líneas verticales y horizontales para formar una cuadrícula, posteriormente, se sumergió la película en una solución de ácido fluorhídrico (HF) diluida en agua bidestilada durante 4 ó 5 segundos (el tiempo estuvo en función del desprendimiento de la película y la concentración de HF), se continuó con la inmersión en agua bidestilada para separar la película del vidrio, la película ¹ desprendida se extrajo del agua, para colocarla sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono de 3.05 mm de diámetro.

Durante la preparación de las muestras, en el caso de las películas delgadas de 1 y 2 capas no fue posible obtener material que se desprendiera de la película, debido al espesor de la película, en contacto con el ácido fluorhídrico se diluía en el mismo. En cambio, con las películas de 3 capas se obtuvieron pequeñas trazas de película con el que fue posible realizar la medición.

3.4.7. Medición de espesor de la película delgada por perfilometría de contacto

La medición de espesores de las películas delgadas sobre sustratos de vidrio se realizó mediante la técnica de perfilometría de contacto o perfilometría mecánica. Esta técnica consiste en el registro del desplazamiento vertical que se produce en el estilete al realizar un barrido lineal sobre la superficie de la muestra al mantener una fuerza constante que se aplica sobre la muestra.

La medición obtenida es un perfil lateral de la topografía de la superficie sobre la que se desplazó el estilete. Para realizar la medición de espesores de la película se preparó la muestra retirando parte de la película del sustrato con una solución de ácido clorhídrico y agua destilada (con una concentración de 0.01 M). Antes de iniciar la medición el equipo fue calibrado con un patrón de referencia, que es parte del equipo, con el perfilómetro calibrado se prosiguió con la medición del

perfil, se mide a partir de la superficie sin recubrir de la muestra (la parte de película eliminada con el ácido clorhídrico), el estilete mide a lo largo de la película el sustrato sin recubrir y la superficie de la película, obteniendo un escalón cuya referencia de espesor es el sustrato de vidrio sin película (Bensmaine & Benyoucef, 2014).

Para las muestras medidas se efectuaron mínimo tres mediciones de su espesor para proporcionar junto con el valor obtenido su valor promedio. El perfilómetro utilizado para las mediciones es de la marca KLA Tencor modelo D-120. Los parámetros de medición de las películas fueron, velocidad 0.10 mm/s , rango de altura vertical $100\text{ }\mu\text{m}$ y fuerza del estilete de 10 mg . La medición sobre la película se realizó en tres partes diferentes que se indican en la Figura 6.

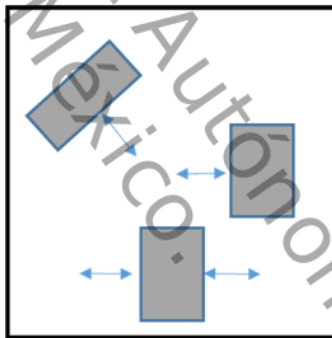


Figura 6. Los rectángulos en gris, indican la parte de la muestra que no tenían película, a partir de ahí se midió hacia los lados de esas zonas, en el área donde indican las flechas.

3.4.8 Prueba de adherencia de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu

La norma internacional ASTM D3359-09 fue elaborada para probar la resistencia de permanencia de un recubrimiento o capa de impresión adherida a un sustrato. Esta prueba tiene como objetivo determinar la adherencia de las películas sobre el sustrato, aplicando por adhesión a la película una cinta y retirándola después de unos segundos. Esta evaluación compara de acuerdo a la norma ASTM D3359-09 si la adherencia de las capas del sustrato está en un nivel adecuado. El proceso de la técnica y los materiales utilizados se describen en el capítulo IV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarado, J. A., Maldonado, A., Juarez, H., Pacio, M., & Perez, R. (2015). Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 971–975. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.100>
- Bensmaine, S., & Benyoucef, B. (2014). Effect of the temperature on ZnO thin films deposited by r.f. magnetron. *Physics Procedia*, 55, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.021>
- Dahnoun, M., Attaf, A., Saidi, H., Yahia, A., & Khelifi, C. (2017). Structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Optik*, 134, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.014>
- Hosseini Vajargah, P., Abdizadeh, H., Ebrahimifard, R., & Golobostanfard, M. R. (2013). Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives. *Applied Surface Science*, 285(PARTB), 732–743. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.118>
- Hsu, C. H., Chen, L. C., & Zhang, X. (2014). Effect of the cu source on optical properties of CuZnO films deposited by ultrasonic spraying. *Materials*, 7(2), 1261–1270. <https://doi.org/10.3390/ma7021261>
- Kumar, V., Singh, N., Mehra, R. M., Kapoor, A., Purohit, L. P., & Swart, H. C. (2013). Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 539, 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.088>
- Liau, L. C. K., & Huang, J. S. (2017). Energy-level variations of Cu-doped ZnO fabricated through sol-gel processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.174>
- Marin, O., Tirado, M., Budini, N., Mosquera, E., Figueroa, C., & Comedi, D. (2016). Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel

with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.007>

Phoohinkong, W., Foophow, T., & Pecharapa, W. (n.d.). Synthesis and characterization of copper zinc oxide nanoparticles obtained via metathesis process.

Sahu, D. R., & Huang, J. (2006). Characteristics of ZnO – Cu – ZnO multilayer films on copper layer properties, 253, 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.023>

Thirumoorthi, M., & Thomas Joseph Prakash, J. (2015). Structural, morphological characteristics and optical properties of Y doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. *Superlattices and Microstructures*, 85, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.005>

Wang, J., Chen, R., Xiang, L., & Komarneni, S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*, 44(7), 7357–7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>

Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1–3), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu obtenidas por el proceso de centrifugado

Se obtuvieron por el proceso sol gel películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu transparentes y depositadas sobre sustratos rígidos de vidrio. Con base a Li, et. al, 2017, quienes reportaron que la intensidad de la luminiscencia en películas delgadas de ZnO se logra incrementar, aumentando el tamaño de grano, al elevar la temperatura del tratamiento térmico. Por lo anterior, las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 400 y 500 °C, y depositadas con 1, 2 y 3 capas sobre el sustrato, por la técnica de depósito de centrifugado. En la Figura 7 se presentan las imágenes de unos logos institucionales, que tienen encima el sustrato recubierto con películas de ZnO y ZnO-Cu de 3 capas y tratadas térmicamente a 400 °C y 500 °C respectivamente (Prabhu, et. al, 2017).



Figura 7. Películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu de 3 capas, depositadas por la técnica de centrifugado.

Como puede apreciarse visualmente todas las películas son transparentes, homogéneas y libres de fracturas. Con respecto al color, las películas de ZnO-Cu tienen una tonalidad baja en color cobrizo y las películas de ZnO puro no tienen tonalidad.

4.2 Prueba de adherencia de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu

Para conocer la adhesión de las capas de las películas delgadas al sustrato de vidrio, se optó por la prueba ASTM D3359, porque es un método para evaluar la adhesión de un revestimiento a diferentes sustratos o tratamientos superficiales, o de diferentes revestimientos al mismo sustrato. La prueba ASTM D3359 en comparación con otras, como la ISO 2409, que evalúa la resistencia a la separación de las capas individuales del revestimiento entre sí, no debe considerarse como un medio para medir la adhesión. Otra prueba que evalúa el comportamiento de los revestimientos, es la ASTM D2370, sin embargo, esta prueba estudia el comportamiento de los revestimientos sometidos a tensiones ambientales, como los producidos por el envejecimiento y la intemperie.

¹ Se realizó la prueba de adherencia a las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 y 500 °C, de 1 a 3 capas, mediante la norma ASTM D3359 – 09.

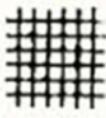
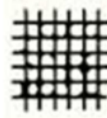
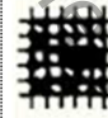
Superficie del área transversal a través del cual ha ocasionado desprendimiento (Ejemplo para 6 cortes paralelos)	Ninguna					Mayor al 65%
Clasificación	5	4	3	2	1	0

Figura 8. Clasificación de adherencia de películas delgadas de acuerdo a la norma ASTM D 3359 – 09

Este es un método de prueba estándar, para medir la adherencia de películas delgadas sobre sustratos rígidos mediante una cinta de prueba (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test). La prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM mencionada.

Los materiales utilizados fueron, una navaja como herramienta de corte, aire comprimido para eliminar el polvo, cinta de prueba marca intertape 51596, una lupa de 20X, una lámpara para iluminación adecuada de la zona de trabajo y goma de borrar para deslizar sobre la cinta ya colocada sobre el sustrato y eliminar burbujas de aire.

La medición de la adherencia, se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM D3359-09. Primero se seleccionó un área libre de imperfecciones y se colocó sobre una base firme debajo de la lupa iluminada, se realizaron 11 cortes paralelos espaciados de 1 mm, marcando una cuadrícula sobre la película. Con la ayuda de una regla, se dibujó en una hoja blanca una guía para cortar, se cortó la película hasta el sustrato en un movimiento constante usando solo la presión suficiente en la herramienta de corte. Posteriormente, se colocó la cinta sobre la retícula, para garantizar un buen contacto con la película se frotó la cinta con firmeza con el borrador, se observó un cambio de color en la cinta que garantiza la adherencia a la película, transcurridos 30 segundos de aplicación se retiró la cinta agarrando el extremo libre y rápidamente (sin sacudir) sobre sí mismo en un ángulo lo más cercano posible a 180 °.

Se inspeccionó el área de la retícula para eliminar el revestimiento del sustrato usando la lupa iluminada. Se evaluó la adherencia de la película de acuerdo con la cantidad de película adherida a la cinta y se comparó con la escala ilustrada en la Figura 8. En esta escala, el número 5 corresponde a excelente adherencia sin desprendimiento o remoción, el número 4, a trazas de desprendimiento o remoción a lo largo de las incisiones o en las incisiones y hasta 0 que significa el desprendimiento mayor al 65% de la película.

Tabla VI. Resultados de prueba de adherencia ASTM D3359 – 09

Número de capas	ZnO a 500 °C	ZnO-Cu a 500 °C	ZnO a 400 °C	ZnO-Cu a 400 °C
1	5	5	4	4
2	5	5	4	4
3	5	5	4	4

De acuerdo a esta prueba, las películas obtenidas a 500 °C y hasta las de tres capas son de calidad nivel 5 y se asume que tanto la primer capa se adhirió al sustrato de vidrio, como las subsecuentes a cada capa de ZnO, indicado en Tabla VI.

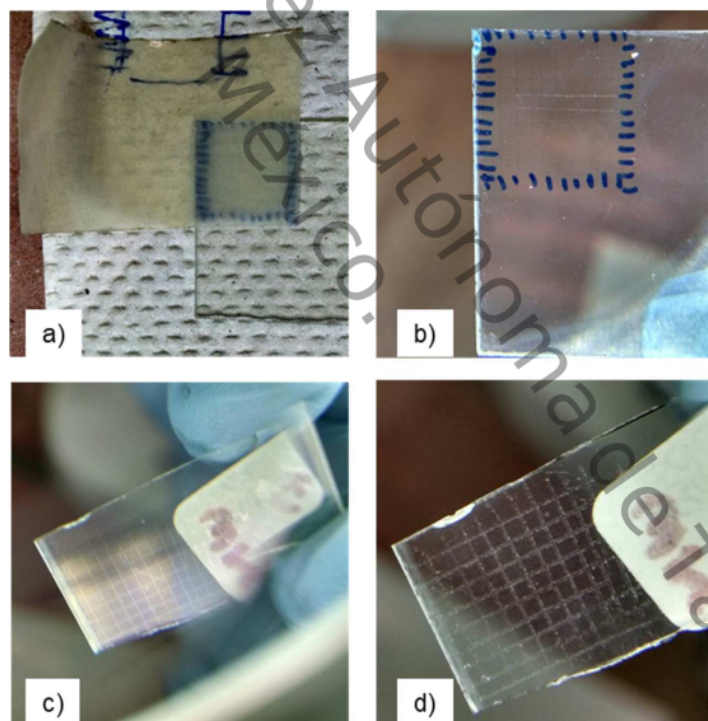


Figura 9. a) Película de ZnO con cinta adherida, b) película de ZnO después de la prueba de la adherencia, c) película de ZnO-Cu con la retícula marcada antes de colocar la cinta, d) película de ZnO-Cu después de la prueba de adherencia

En los resultados de la caracterización morfológica, se discutirá más a fondo el efecto de este tratamiento térmico en la película. Comparando con las películas obtenidas a 400 °C y hasta las de tres capas, la calidad de la película disminuye a 4, lo que indica que el tratamiento a 500 °C, es el más factible para obtener una película bien adherida al sustrato. A modo de visualización de esta prueba, en la Figura 9, se muestran las imágenes de las películas de ZnO-Cu a 400 °C y de ZnO a 500 °C de 3 capas antes y después de la evaluación.

4.3 Medición de espesor de la película mediante la técnica de perfilometría de contacto

La evaluación del espesor de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C, se realizaron en un perfilometro marca KLA Tencor modelo D-120, 0.100 mms^{-1} de velocidad de barrido y 10 mg en la fuerza del estilite. En la Figura 10 y 11 se observan los perfiles obtenidos para películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 3 capas. En el perfil se observa la topografía del recubrimiento de ambas películas. Se toma como referencia la medición con valor en 0 para el eje "y" (espesor de película), la diferencia de altura del escalón que se forma, proporciona el espesor de las películas. Para la película de ZnO con tratamiento térmico de 500 °C de 3 capas el espesor es de 600 a 650 nm, para la obtención de este valor se tomó como referencia la medición con valor en 0 en el eje "y", que va de 0 a 1 mm. La película de ZnO a 400 °C de 3 capas tiene un espesor aproximado de 520 a 600 nm (Muchuweni, et. al, 2017). En general, el espesor de las películas fue de ~150 – 200 nm por cada capa, que se asemeja a los valores mayormente reportados bajo el método de recubrimiento por centrifugado (Kumar et al., 2013)

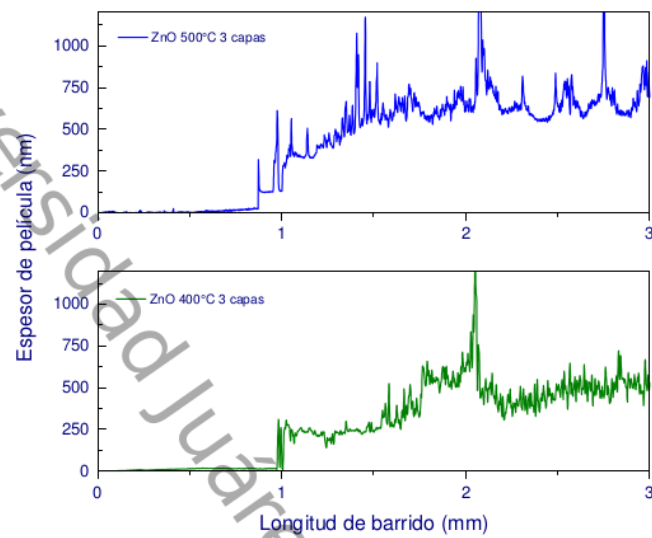


Figura 10. Perfil medido para la película de ZnO tratada a 400 °C y 500 °C con 3 capas

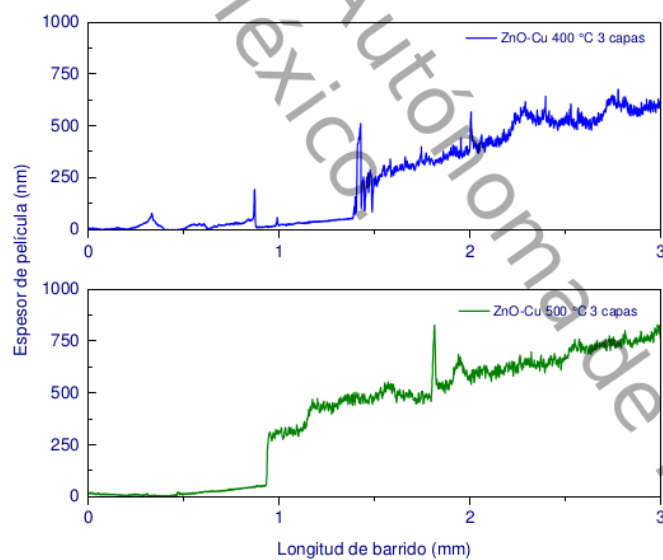


Figura 11. Perfil medido para la película de ZnO-Cu tratada a 400 °C y 500 °C con 3 capas

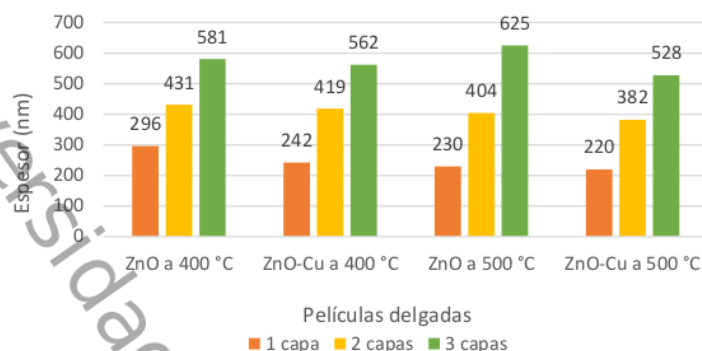


Figura 12. Espesor de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 y 500 °C

Con el resultado de perfilometría se observa que existe recubrimiento de la película de ZnO y ZnO-Cu a 400 y 500 °C sobre los sustratos de vidrio, todas las películas poseen una topografía irregular, con picos y valles. El resultado de la medición del espesor de las películas de ZnO y ZnO-Cu, se aprecia en la Figura 12.

Donde se observa la tendencia del incremento del espesor por cada capa aplicada y que por efecto del tratamiento térmico a 500 °C, se disminuye el espesor de cada una de las capas tanto para las películas de ZnO y ZnO-Cu. Debido al método de síntesis por sol gel la transición al óxido metálico (ZnO), se llevó a cabo la eliminación del solvente remanente mediante el tratamiento térmico, en esta parte del proceso la película se contrae y densifica, promoviendo una policondensación de las películas, hasta obtener estructuras cristalinas de ZnO (Luo & Schricker, 2014), por lo que las películas delgadas expuestas a 500 °C tienen un menor espesor, en comparación con las películas tratadas a 400 °C.

4.4 Determinación de la propiedad óptica de transparencia al visible

La caracterización por espectroscopia UV-Vis de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu, se empleó para conocer el porcentaje de transmitancia en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis). En la Figura 13, se presentan los espectros del porcentaje de transmitancia de las películas de ZnO y ZnO-Cu con solo una capa de depósito sobre el sustrato con tratamiento térmico (400 °C y 500 °C), en el rango de 340 a 800 nm (Mao et al., 2016). Se observa que la película delgada de ZnO-Cu, incrementa el porcentaje de transmitancia con valores $\geq 80\%$. Las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 °C y 500 °C, revelan absorción en la región ultravioleta, de acuerdo al espectro se identifica a partir de $\sim 330\text{ nm}$ hasta 365 nm . Todas las películas exhiben un porcentaje de transmitancia $\geq 85\%$. Siendo las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 500 °C las que incrementan ligeramente el porcentaje de transmitancia, para las películas de 1 capa, se considera que a mayor temperatura existe una mayor coalescencia y reorganización de las nanopartículas, haciéndolo más delgado e incrementando la transmitancia (Alvarado, et. al, 2015). Comparativamente, se analizó el comportamiento óptico de las películas delgadas de puro ZnO tratadas térmicamente a 400 °C y 500 °C de 1, 2 y 3 capas. Como puede observarse en la Figura 14, se presentan los espectros de porcentaje de transmitancia en función de la longitud de onda en el rango de 340 a 800 nm.

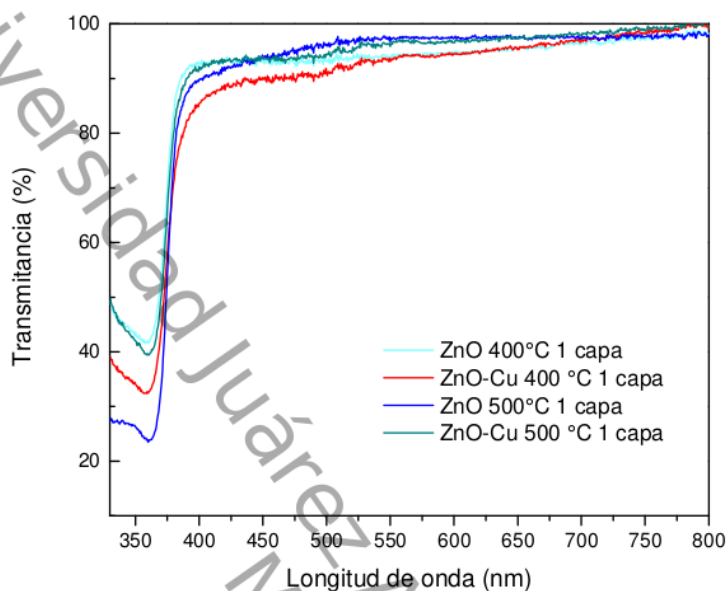


Figura 13. Espectros de porcentaje de transmitancia de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu de 1 capa, tratadas a 400 °C y 500 °C.

El comportamiento óptico de estas películas delgadas, se asume por la disminución del espesor de la película por efecto del sinterizado del ZnO y concuerda con lo reportado por Vishwas, et.al, 2010, en la que se indica que con un incremento de la temperatura de tratamiento térmico se obtiene la densificación de la película, indicando una buena calidad óptica en general (Ungula & Dejene, 2016). Se observa que las películas con 1 capa tienen el mayor porcentaje de transmitancia (> 90%), que disminuye con respecto al número de capas depositadas. Por lo anterior, se concluye que el espesor de la película, medido en el apartado 4.3, desempeña un factor importante en la calidad de la transmitancia óptica de la película de puro ZnO.

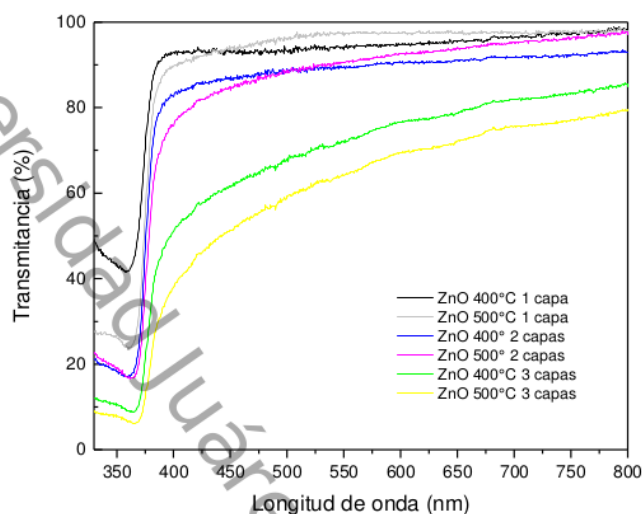


Figura 14. Espectros del porcentaje de transmitancia de películas de ZnO tratadas a 400 °C y 500 °C de 1, 2 y 3 capas

Adicionalmente, para evaluar el efecto de la impurificación con iones de Cu^{2+} al ZnO, en la calidad óptica de transmisión de las películas, se midieron las películas delgadas de ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 °C y 500 °C de 1, 2 y 3 capas. En la Figura 15, se observa que los espectros del porcentaje de transmitancia de las películas tratadas a 500 °C, tienen menor porcentaje de transmitancia que las de 400 °C de 2 y 3 capas, este comportamiento puede estar relacionado con el aumento de la rugosidad superficial, que dispersó la luz y causó su difusión en direcciones aleatorias, lo que resultó en una disminución de la transmisión (Saidani et al., 2014). La incorporación del Cu a la matriz de ZnO, mejoró la calidad de la transmisión óptica de las películas, ya que casi todos los espectros presentan el mismo comportamiento, con ligeras disminuciones por efecto del espesor y ligeros incrementos por efecto del tratamiento a 400 °C.

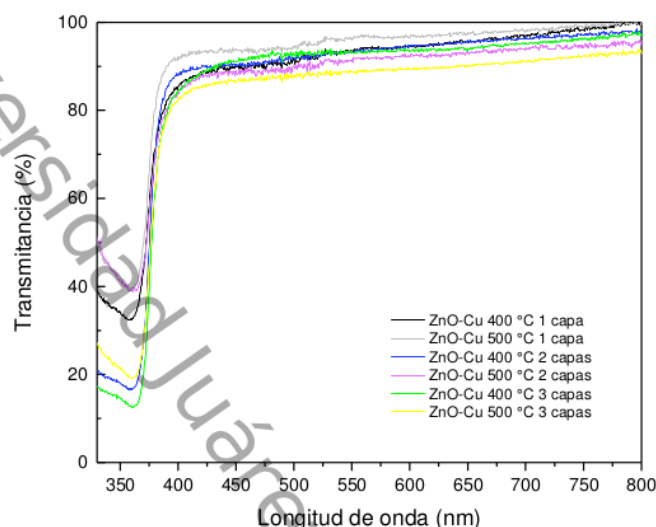


Figura 15. Espectros del porcentaje de transmitancia de películas de ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 1, 2 y 3 capas

El borde de absorción cercano a 380 nm de las películas, corresponde a las transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y este borde se puede utilizar para calcular la brecha de banda óptica de las películas, esta transición se muestra en la Figura 19 del apartado 4.6.

4.4.1 Cálculo del ancho de banda prohibida para las películas de ZnO y ZnO-Cu

Los valores de la brecha de banda de energía " E_g " se obtuvieron del espectro de transmisión óptica, utilizando la gráfica de la relación de Tauc, de la ecuación 4.1:

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^n \dots (4.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón (h constante de Planck, 6.63×10^{-34} Js, ν es la constante de la luz 3×10^8 ms⁻¹), β es el parámetro de seguimiento de banda, E_g es la banda de energía, ' n ' es igual a 2

para el semiconductor de banda “directa” y $1/2$ para el semiconductor de “banda indirecta”, respectivamente (Sandeep, et. al, 2017). El ZnO es un semiconductor de banda directa, tipo n, por lo que el valor de ‘n’ es igual a 2 para las películas delgadas de ZnO (Janotti, et. al, 2009).

Con respecto a las películas delgadas de ZnO-Cu, los iones de Cu^{2+} es un dopante que se comporta como aceptor de electrones. Está reportado que con la incorporación de cobre en la red de ZnO, el semiconductor es tipo p, sin embargo de acuerdo a los resultados encontrados en la caracterización por la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), los iones de Cu^{2+} no están incorporados en la red de ZnO por lo que las películas de ZnO-Cu son tipo n (Sreedhar, et. al, 2016).

La energía de banda prohibida (E_g) se obtuvo extrapolando la línea recta de αhv^2 vs hv en el gráfico de Tauc hasta $\alpha hv^2 = 0$. Con los datos del porcentaje de transmitancia los resultados del ancho de banda prohibida para las películas delgadas tratadas térmicamente a $500^\circ C$ de ZnO y ZnO-Cu (1 capa) fueron 3.27 y 3.26 eV respectivamente. En el caso de las películas de 2 capas 3.22 eV para ZnO y 3.25 eV para ZnO-Cu y para el ZnO y ZnO-Cu de 3 capas fue de 3.21 y 3.24 eV respectivamente (Dahnoun, et. al, 2017).

Con los resultados obtenidos se observa que por efecto del incremento en el espesor de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu presentan una disminución en el ancho de banda prohibida. La disminución en la brecha de banda óptica se debe a la variación en los defectos de red y el estrés. Lo que es favorable debido al acercamiento entre la banda de conducción y valencia, lo que equivale a un requerimiento de energía menor para lograr transiciones de energía del electrón (Kumar et al., 2013).

4.5 Determinación de las fases cristalinas por la caracterización de Difracción de Rayos X

Para identificar la fase cristalina de las películas de ZnO y ZnO-Cu se empleó la técnica de difracción de rayos X. Para analizar los difractogramas se sustrajo la radiación del sustrato de vidrio mediante el programa MATCH!® Phase Identification from Powder Diffraction; al introducir los datos, son normalizados de manera automática. En la Figura 16 se presentan los difractogramas de las películas de ZnO y ZnO-Cu de 3 capas, con tratamiento térmico de 500°C, el rango de medición fue de 20 – 70° en 2θ. En el análisis de los difractogramas se observan patrones de difracción que coinciden con la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (Sandeep, et. al, 2017), con indización en 7 planos, (100), (002), (101), (110), (102), (103) y (112), con señales características en $2\theta = 31.79^\circ, 34.44^\circ, 36.29^\circ, 47.57^\circ, 56.51^\circ, 62.88^\circ$ y 68.0° (de acuerdo con PDF No. 36 – 1451, de base de datos de Joint Committee of Powder Diffraction Standards, JCPDS). Se observa mayor intensidad de los picos de difracción de los planos (100), (002) y (101) (Khana, et. al, 2017) tanto en las películas delgadas de ZnO como en las de ZnO-Cu. Se muestra una orientación preferencial en el plano (101) que corresponde al eje “c”, para las películas con tratamiento térmico a 500 °C (Srinivasan, et. al, 2017) (Liau & Huang, 2017). La ausencia de picos de difracción de Cu, CuO o Cu₂O en el patrón de ZnO dopado con Cu descarta la presencia de clústeres metálicos en las películas delgadas (Iqbal et al., 2014). También se observa que la incorporación de iones de Cu a la solución precursora, no afectó de manera significativa la estructura cristalina de las películas impurificadas con cobre (Kostruba, Kulyk, & Turko, 2012), ya que se conserva la orientación preferencial con respecto a las películas de ZnO.

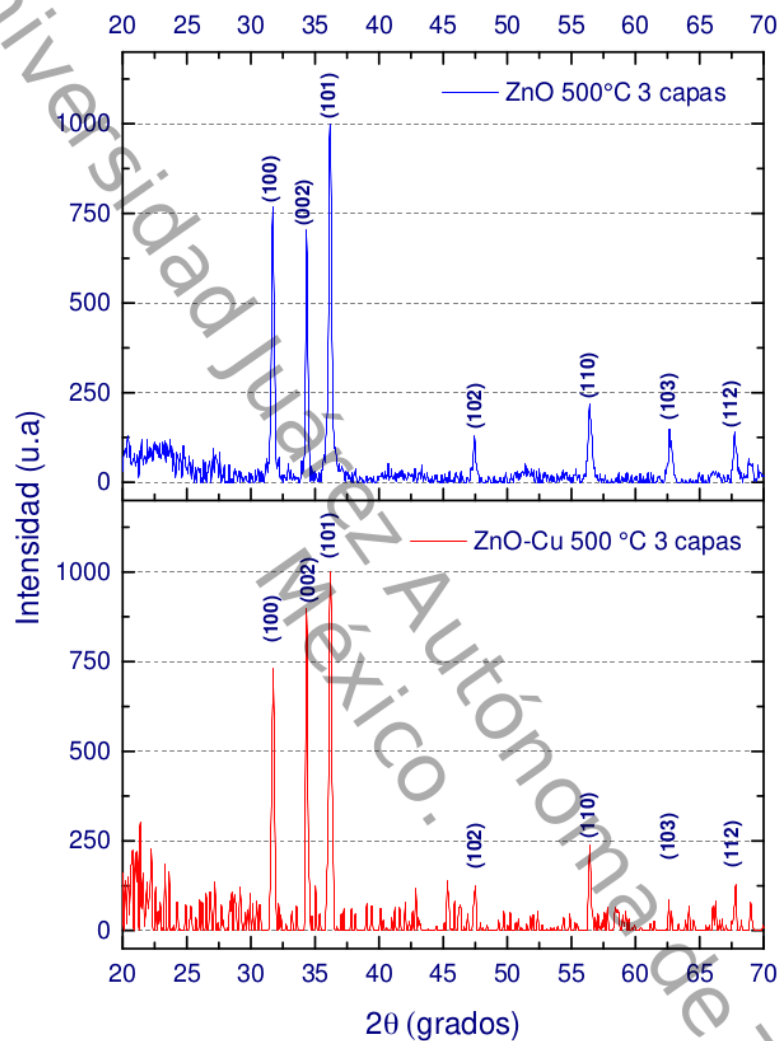


Figura 16. Difractogramas de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu con tratamiento térmico a 500°C

En la Figura 17, se presentan los difractogramas de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400 °C. Los planos de difracción (100), (002), (101), (110), (102), (103) y (112), de este difractograma son los mismos que presentan las películas delgadas con tratamiento térmico de 500 °C.

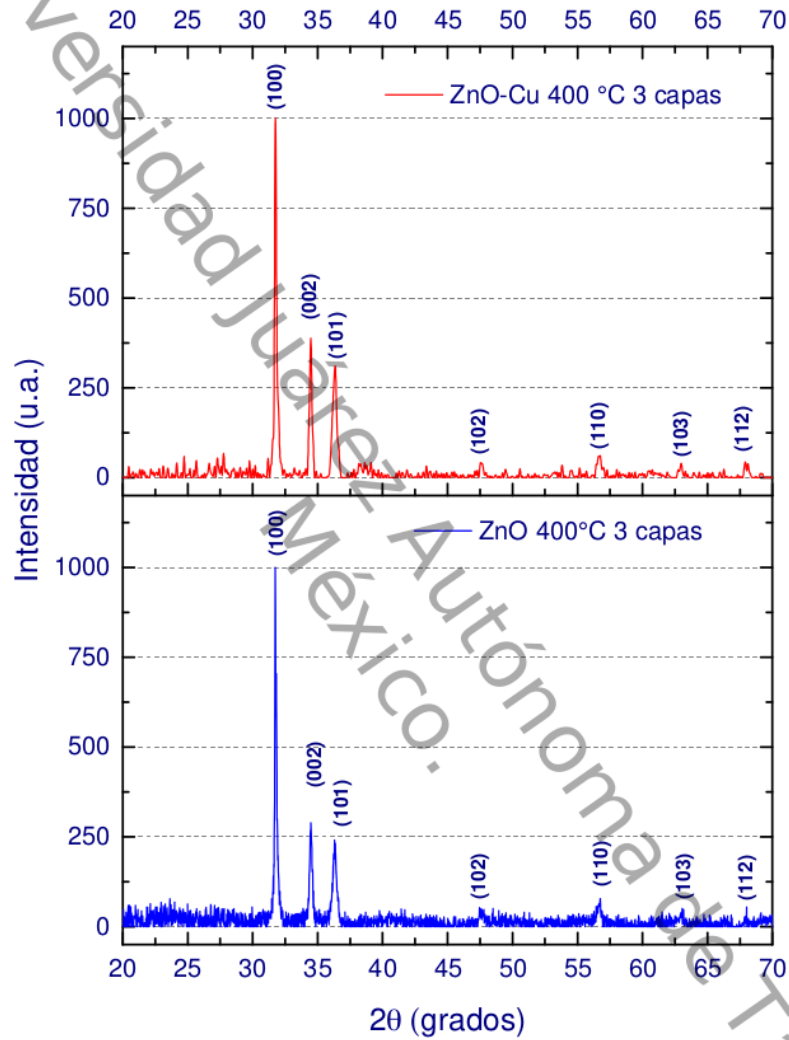


Figura 17. Difractogramas de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 °C

1 Sin embargo, hay un cambio en la orientación preferencial de los planos (101) al plano (100) (que corresponde al eje "a"), este cambio en la orientación en la distribución de la orientación cristalográfica está en función de una serie de

procesos cinéticos. La literatura menciona que la evolución de la orientación preferencial puede ocurrir antes, durante y después de la coalescencia del agrupamiento del cristalito, para formar una película continua, durante la colocación de capas (tomando en cuenta que el sustrato es amorfo) (Prasada Rao et al., 2010) y mientras se lleva a cabo el tratamiento térmico (Thompson & Carel, 1995).

¹ En general, para las películas de ZnO-Cu cuando los patrones de difracción del óxido de cobre no son detectables, puede deberse a que el cobre pudo haber sido sustituido por un ion de Zn^{2+} en la estructura de ZnO (en una posible sustitución de Cu^{2+}) o la cantidad de iones de cobre en la película fue inferior al límite de detección de esta técnica o se segregó en una forma no cristalina en el límite del grano (Jongnavakit, et. al, 2012).

La estructura cristalina del ZnO es hexagonal, por lo que de acuerdo a este sistema, el parámetro $a = b \neq c$, por lo tanto, se realizaron los cálculos respectivos para encontrar los parámetros de red "a" y "c" a partir de los planos (100) y (002) mediante la ecuación 4.2, para una estructura tipo hexagonal (Raoufi & Raoufi, 2009).

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4.2)$$

¹ Donde d_{hkl} es la distancia interplanar para los índices $h k l$. Sustituyendo los índices de Miller correspondientes al plano (100), el parámetro "a" se calcula con la ecuación 4.3.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (4.3)$$

Para el cálculo del parámetro “c”, se sustituyen los índices de Miller que corresponden al plano (002), resultando la ecuación 4.4:

$$c = 2d_{002} \quad (4.4)$$

¹ El cálculo de la distancia interplanar de los planos (100) y (002) se realizó mediante las ecuaciones 4.5 y 4.6.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{100}} \quad (4.5)$$

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{002}} \quad (4.6)$$

Donde θ_{100} es el ángulo de difracción del pico del plano (001), $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ y es la longitud de onda del ángulo de radiación incidente; h, k, l = índices de Miller del plano de difracción; a, c = parámetro de red.

El tamaño del cristalito D fue calculado utilizando la fórmula de Debye-Scherrer, indicada en la ecuación 4.7.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.7)$$

¹ Donde D es el tamaño del cristalito, el termino k es una constante del factor de forma con una valor de 0.90, β es la longitud de ancho medio del pico (FWHM) y θ es el ángulo de difracción de Bragg (Meziane et al., 2016).

Tabla VII. Parámetros calculados para películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu

Película	Núm. de Capas	c (Å)	a (Å)	d ₍₁₀₀₎ (nm)	d ₍₀₀₂₎ (nm)	D (nm)	FWHM grados
ZnO 500°C	1	5.2065	3.2442	2.8096	2.6032	30.23	0.30416
ZnO 500°C	2	5.2036	3.2452	2.8104	2.6018	29.25	0.31437
ZnO 500°C	3	5.2065	3.2492	2.8139	2.6032	31.95	0.2878
ZnO-Cu 500°C	1	5.1992	3.2502	2.8147	2.5996	28.86	0.31851
ZnO-Cu 500°C	2	5.2036	3.2472	2.8121	2.6018	24.68	0.37254
ZnO-Cu 500°C	3	5.2051	3.2452	2.8104	2.6025	24.67	0.37268
ZnO 400°C	3	5.2021	3.2552	2.8191	2.6010	64.90	0.20284
ZnO-Cu 400°C	3	5.2036	3.2542	2.8182	2.6018	50.47	0.2250

En la Tabla VII, se enlistan los datos encontrados del parámetro de red de “a” y “c” de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu con tratamiento térmico de 400 °C y 500 °C, la distancia interplanar de los planos de difracción $d(100)$ y $d(002)$, el tamaño de cristalito D y el valor en grados del FWHM.

Los resultados calculados de los datos experimentales, se presentan en la Figura 18, en donde, se observa que el tamaño del cristalito, no cambia con respecto al número de capas de la película. Sin embargo es evidente que con el tratamiento térmico de 500 °C, se disminuye el tamaño del cristalito por casi la mitad de tamaño con respecto a la película de ZnO tratada a 400 °C. Los tamaños del cristalito, están en el rango de 30 nm.

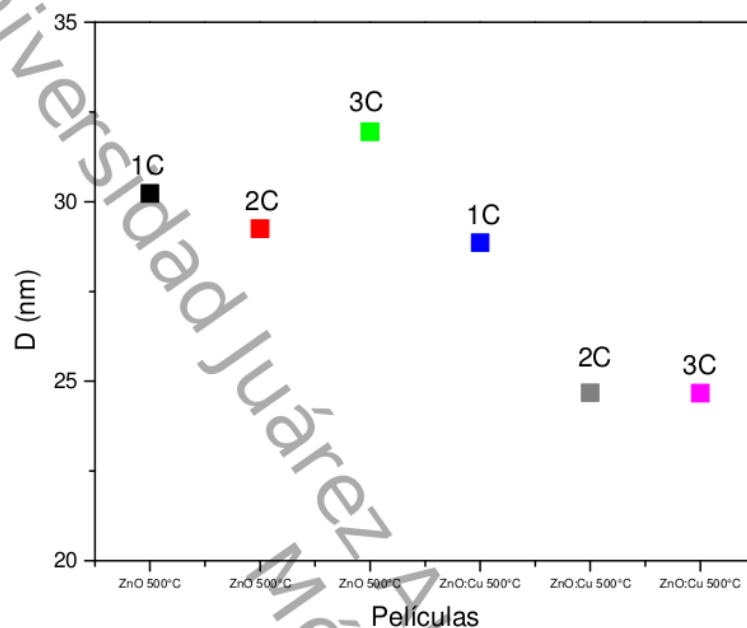


Figura 18. Tendencia del tamaño de cristal de películas de ZnO y ZnO-Cu

Los resultados por difracción de rayos X indican que la distancia interplanar y los parámetros de red a y c , corresponden a la estructura hexagonal wurtzita (Meziane et al., 2016). La evaluación en las películas de ZnO-Cu indica que los parámetros de red y la distancia interplanar mantienen valores muy cercanos a los obtenidos en las películas de ZnO. El tamaño de cristalito es afectado por la temperatura del tratamiento térmico, se observó un incremento de 400°C a 500°C tiene un decremento en el tamaño de grano de 60 a 30 nm .

4.6 Evaluación de la emisión luminiscente mediante espectroscopía de Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia fue realizada con un láser He-Cd con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 200 mW, para examinar las propiedades luminiscentes y evaluar la calidad cristalina (el tipo y cantidad de defectos) en las películas de ZnO y ZnO-Cu de 500 °C de 1, 2 y 3 capas.

La estructura cristalina del ZnO, por lo general, presenta dos principales fuentes de desorden, denominadas defectos puntuales y defectos de línea (también llamados dislocación). Los defectos puntuales abarcan vacancias de Oxígeno (V_O), vacancias de Zinc (V_{Zn}), intersticios de Oxígeno (O_i), intersticios de Zinc (Zn_i) y antisitios de Oxígeno (O_{Zn}). Estos defectos de estado introducen niveles dentro del ancho de banda prohibida del material (Kim, et. al, 2017). Tomando en cuenta los niveles reportados, pueden ocurrir tres tipos de transiciones en las películas delgadas de ZnO. Estas transiciones involucran la transición entre bandas (transición de la banda de conducción a la banda de valencia), transición de libre a límite (transición de la banda de valencia al nivel de impureza) y la transición límite a límite (transición par donador-aceptor).

² En la Figura 19 se presenta un diagrama esquemático de la estructura de bandas de películas delgadas de ZnO (Gadallah, 2013) y ZnO-Cu (Sreedhar et al., 2016), donde se indican los niveles de defectos reportados en la nanoestructura de ZnO. De acuerdo con los resultados obtenidos del ancho de banda prohibida y la espectroscopía de fotoluminiscencia, el Cu como un material dopante tipo p en la red de ZnO introduce un nivel de aceptor profundo debajo de la banda de conducción (Sreedhar et al., 2016) .

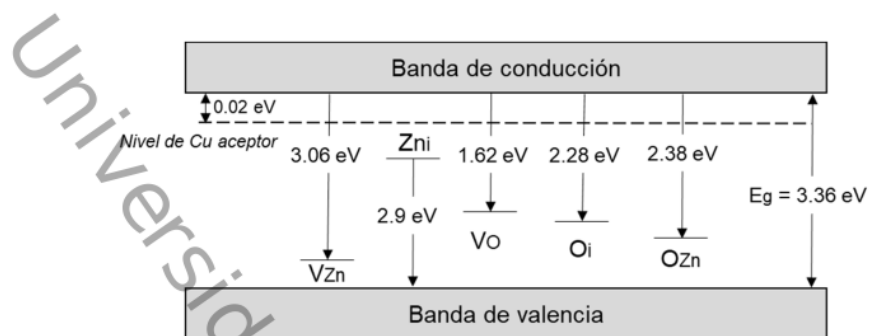


Figura 19. Diagrama esquemático de la estructura de bandas de películas delgadas de ZnO

Se presentan los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia practicada a las películas que mostraron mejores características de homogeneidad. En la Figura 20, se observa el espectro de fotoluminiscencia de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 500°C de 1, 2 y 3 capas. Las películas de ZnO de 1, 2 y 3 capas revelan dos picos dominantes, un pico de emisión en el ultravioleta (UV) centrado en 382 nm (3.24 eV) para las películas de 1 y 2 capas y 387 nm (3.20 eV) para la película de 3 capas y un pico de mayor emisión en verde que se centra en 537 nm (2.30 eV) para las películas de 1 a 3 capas (Marin et al., 2016). Los picos de emisión en 382 y 387 nm , se deben a la recombinación de excitones libres en la región UV y el ²pico en el rango de 520 a 550 nm que corresponde a la región de luminiscencia verde, que se atribuye a la presencia de defectos intrínsecos, como vacancias de zinc (V_z), intersticios de zinc (Zn_i), vacancias de oxígeno (V_o) e intersticios de oxígeno (O_i) (Shabannia, 2016), (Rooydell et al., 2017). El pico en el rango visible está asociado a los defectos estructurales de la película. Se observa un decremento en la intensidad en el rango visible (500 - 560 nm) con el incremento del espesor de las películas delgadas, esa respuesta de las películas puede estar vinculada al recorrido de la energía a través de todas las capas, ya que debido al proceso de recubrimiento se genera una interfase entre películas (Haarindradas et al., 2015). ¹Para este estudio, la intensidad de la banda de emisión en la región de luminiscencia verde, ubicada entre 520 a 550 nm de las películas de ZnO-Cu de 1, 2 y 3 capas se incrementa con respecto a

las películas de ZnO. Se ha reportado que este incremento en la intensidad del pico se produce por la incorporación de Cobre dentro de la estructura de ZnO, por la sustitución de átomos de cobre en sitios de Zn^{2+} . La recombinación de parejas aceptor-donador que involucra Zn^{2+} y Cu^{2+} genera emisión en el rango azul-verde (Mousavi, et. al, 2011). Sin embargo, de acuerdo a los resultados analizados en la difracción de rayos X y HRTEM, las películas delgadas solo están impurificadas con iones de Cu^{2+} . Con respecto a la disminución en la emisión en UV ($\sim 380\text{ nm}$) se atribuye a la recombinación no radiativa del proceso causado por los átomos de Cu.

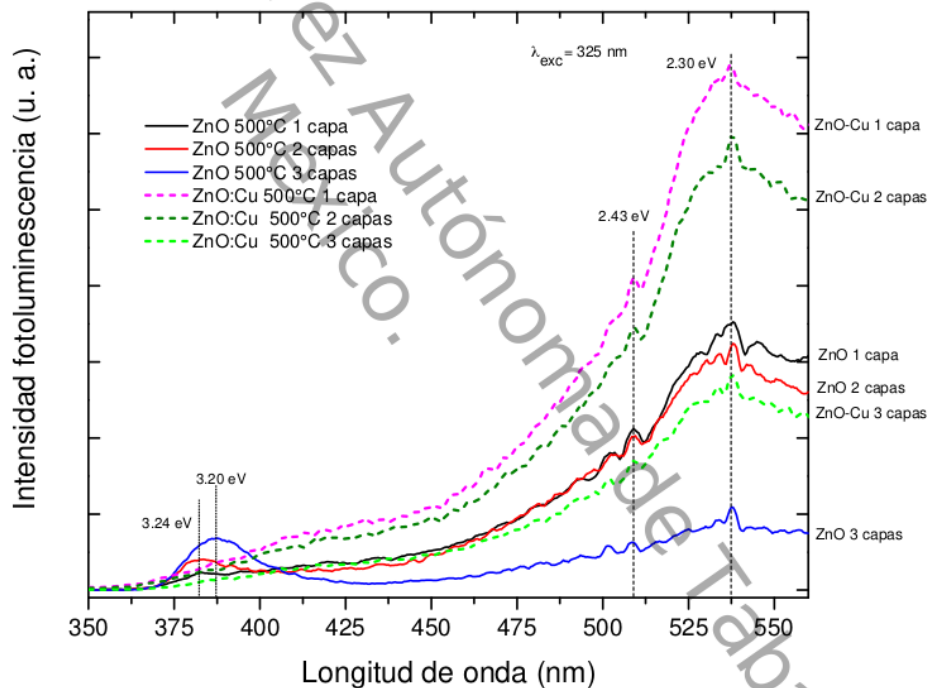


Figura 20. Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 500 °C de 1, 2 y 3 capas

Con la evaluación por espectroscopía de fotoluminiscencia se observa que todas las películas emiten en el rango ubicado entre 520 – 550 nm con intensidades que están relacionadas al número de capas y la incorporación del Cobre intensifica la emisión de fotoluminiscencia en el rango visible.

4.7 Identificación de modos vibracionales mediante espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite conocer la dinámica de la red de la estructura cristalina, proporcionando información de propiedades estructurales como la composición química, orientación o calidad cristalina.

Las mediciones de Raman fueron realizadas con un láser de 488 nm de excitación, en un rango de 50 a 700 cm^{-1} a temperatura ambiente. Se seleccionaron las películas de 3 capas para obtener datos de la medición, de lo contrario, porque el espesor de la película solo se observaría la medición del sustrato de vidrio.

En la Figura 21 se observan los espectros de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 °C y 500 °C de 3 capas. Los espectros de Raman de las películas indican dos picos de mayor intensidad ubicados en los modos situados a 100 cm^{-1} y 440 cm^{-1} . El modo 100 cm^{-1} , corresponde al modo $E_2(low)$ de baja frecuencia, que está asociado con la vibración de la sub-red de Zn. El modo $E_2(high)$ en 440 cm^{-1} indica la vibración de la sub-red de oxígeno perteneciente a la estructura wurtzita estable en las películas delgadas de ZnO (Prabhu, et. al, 2017). La disminución del modo $E_2(high)$ en la película de ZnO tratada a 500 °C, se atribuye al aumento gradual en la densidad de defectos, en particular a las vacantes de oxígeno (Joshi et al., 2016). (Sharma, et. al, 2009), señalan que un desplazamiento hacia arriba del modo $E_2(high)$ se debe a un esfuerzo de compresión mientras que, un desplazamiento descendente se atribuye a un esfuerzo de tracción. Un ligero cambio ascendente en el modo $E_2(high)$ de la película de ZnO-Cu tratada a 500 °C indica un ligero esfuerzo de compresión en

la matriz debido a la distorsión de la red a consecuencia de los iones de Cu^{2+} . Con respecto a las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 400°C , se observa en el modo $E_2(\text{high})$ un desplazamiento descendente atribuido a un esfuerzo de tracción por efecto de los iones de cobre. Los picos ubicados en 203 cm^{-1} y 333 cm^{-1} se atribuyen a los modos $2E_2(\text{low})$ y $E_{2H} - E_{2L}$, respectivamente (Othman, et. al, 2016). El pico $E_1(\text{LO})$, aproximadamente posicionado a 584 cm^{-1} , se puede atribuir a la formación de defectos, tales como vacancias de oxígeno, el Zn intersticial y la ausencia de portador libre. La débil intensidad del modo $E_1(\text{LO})$, sugiere relativamente una baja densidad de defectos en estas películas. Los picos en 84 cm^{-1} y 560 cm^{-1} están asociados a la emisión del sustrato de vidrio.

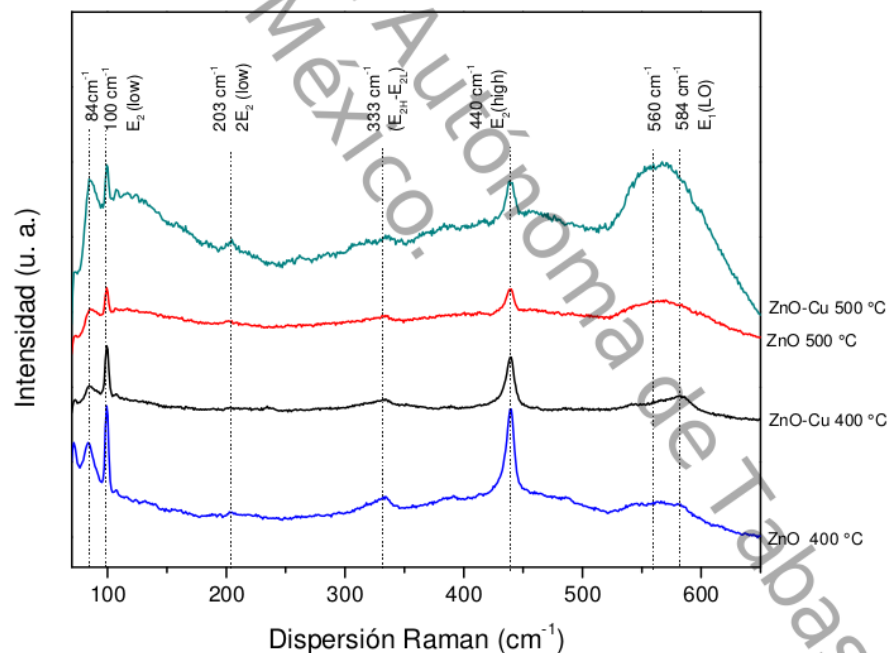


Figura 21. Espectroscopía Raman de películas de ZnO y ZnO-Cu a 500°C y 400°C

El resultado de la espectroscopía Raman indica que las películas de ZnO-Cu presentan una mayor intensidad de emisión en las vibraciones que corresponden a la formación de defectos como vacantes de oxígeno e intersticios de zinc, ubicado en 584 cm^{-1} , esta emisión corresponde a los resultados encontrados en la espectroscopía por fotoluminiscencia.

4.8 Análisis de la película por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La morfología de las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu fue determinada mediante la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas inglés).

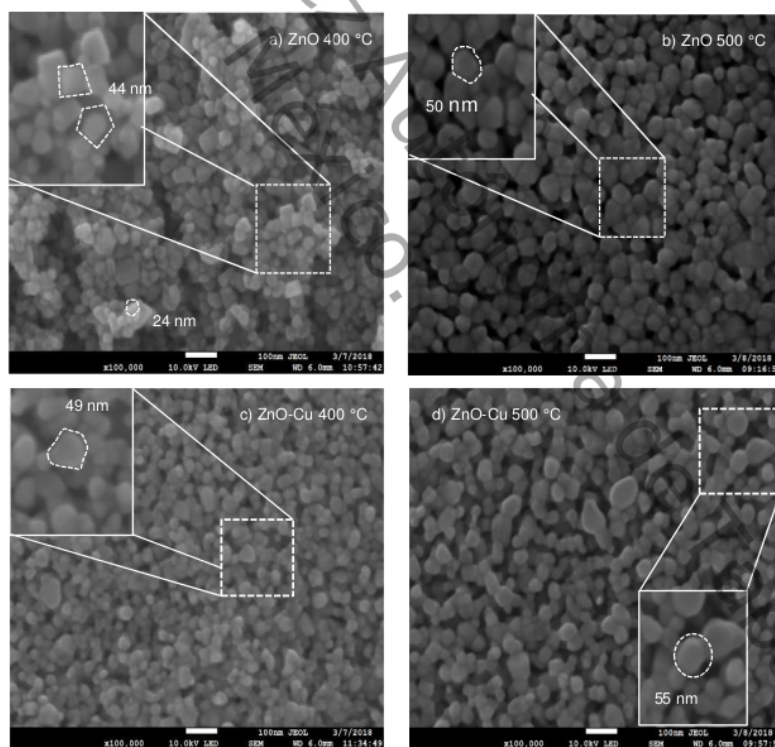


Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de películas delgadas de 3 capas, a) ZnO a 400°C, b) ZnO a 500°C c) ZnO-Cu a 400° d) ZnO-Cu a 500 °C

En las microfotografías de FESEM en la Figura 22 se observa la morfología y estructura de las películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas a 400 y 500 °C de 3 capas depositadas por centrifugado sobre sustratos de vidrio. Se aprecia una morfología de nanopartículas variadas e irregulares, así como apilamiento irregular de las partículas del sustrato (Prabhu et al., 2017).

Se realizó la medición del tamaño promedio de las nanopartículas mediante el software Image J, a las películas de ZnO y ZnO-Cu de 1, 2 y 3 capas tratadas térmicamente a 500 °C, para corroborar el incremento en el tamaño de grano por efecto del número de capas. Los resultados indican que con cada capa que se recubrió sobre el sustrato de vidrio hubo un incremento en el tamaño de grano (Khan, et. al, 2017), tal y como se muestra en la Figura 23.

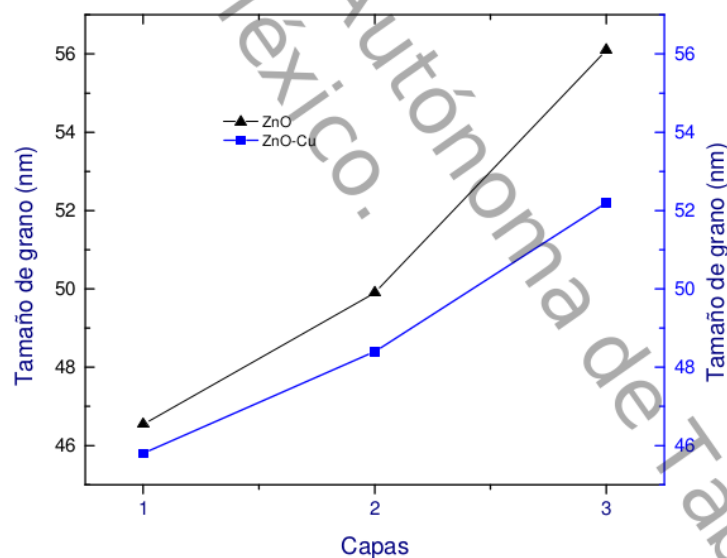


Figura 23. Incremento del tamaño de grano, con respecto al número de capas de películas de ZnO y ZnO-Cu tratadas térmicamente a 500 °C

4.9 Análisis morfológico y estructural por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

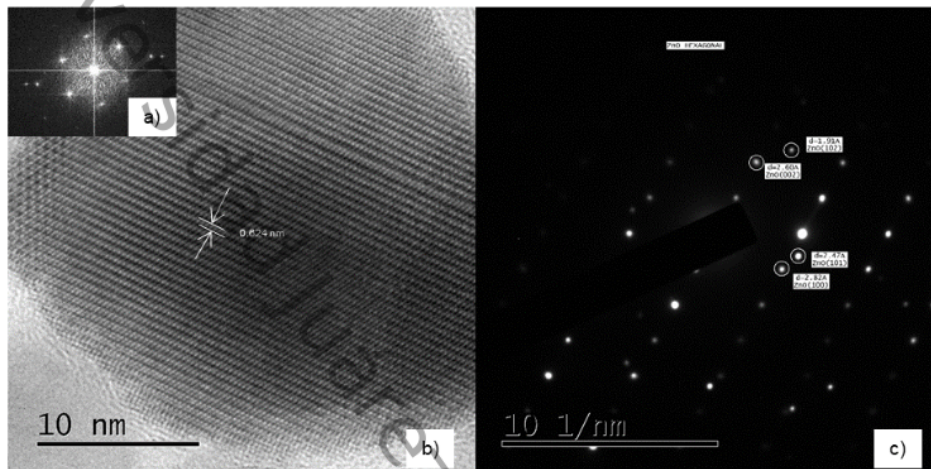


Figura 24. a) Patrón de transformada de Fourier, b) Partícula de la película delgada ZnO tratada térmicamente a 500 °C, c) patrón difracción de electrones por SAED

Una imagen típica de la nanopartícula de ZnO obtenidas por este proceso, se muestra en la Figura 24 b) donde se observa una nanopartícula con un diámetro de cerca 30 nm, el patrón de SAED (Figura 24 c)) indica que esta partícula tiene estructura cristalina (Figura 24 a)), la cual es consistente con los resultados de rayos X descritos en el apartado 4.5. La imagen de HRTEM confirma además que esta nanopartícula es de una sola fase cristalina debido al claro arreglo de la tira de átomos (Zeng et al., 2012).

Comparando la morfología y el tamaño de las películas de ZnO-Cu en la Figura 25 a) se observa que hay un decremento ya que las nanopartículas tienen un promedio de alrededor de 20-40 nm. El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) en la Figura 25 b) indica que la nanopartícula corresponde a la estructura nanocristalina, en la imagen del patrón de anillos de Scherrer indica la estructura wurtzita.

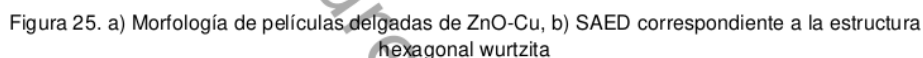


Figure 1 consists of three panels. Panel (a) is a high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of a CuO nanocrystal, showing clear lattice fringes. A scale bar indicates 20 nm. Panel (b) is a magnified view of the lattice fringes from panel (a), showing a regular array of lines with a spacing of approximately 0.25 nm. Panel (c) is a selected area electron diffraction (SAED) pattern of the CuO nanocrystal, showing a series of diffraction spots. The spots are indexed as follows: $d=2.53\text{ \AA}$ (-111) CuO, $d=1.96\text{ \AA}$ (-112) CuO, $d=1.51\text{ \AA}$ (-113) CuO, and $d=2.75\text{ \AA}$ (110) CuO.

Figura 26. a) Nanopartícula de ZnO-Cu, b) imagen HRTEM, c) transformada de Fourier de la nanopartícula de ZnO-Cu mostrando planos de CuO

Con esta técnica se corrobora lo encontrado por rayos X y FESEM que hay una densificación del ZnO con la adición de cobre lo que origina la mayor transmitancia y emisión de luz en el rango entre 520 – 550 *nm* del espectro electromagnético visible que corresponde al rango verde.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvarado, J. A., Maldonado, A., Juarez, H., Pacio, M., & Perez, R. (2015). Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 971–975. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.100>

Dahnoun, M., Attaf, A., Saidi, H., Yahia, A., & Khelifi, C. (2017). Structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Optik*, 134, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.014>

Gadallah, A. (2013). Structural , Optical Constants and Photoluminescence of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin Coating, 2013.

Haarindraprasad, R., Hashim, U., Gopinath, S. C. B., Kashif, M., Veeradasan, P., Balakrishnan, S. R., ... Mishra, Y. K. (2015). Low temperature annealed zinc oxide nanostructured thin film-based transducers: Characterization for sensing applications. *PLoS ONE*, 10(7). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132755>

Iqbal, J., Jan, T., Sha, M., Arshad, A., Ahmad, N., & Badshah, S. (2014). Synthesis as well as Raman and optical properties of Cu-doped ZnO nanorods prepared at low temperature, 40, 2091–2095. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.122>

Janotti, A., Janotti, A., & Walle, C. G. Van De. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *IOP Publishing Ltd*, 72(December). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>

Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., & Ndiege, N. (2012). Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science*, 258(20), 8192–8198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.021>

Joshi, K., Rawat, M., Gautam, S. K., Singh, R. G., Ramola, R. C., & Singh, F.

(2016). Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.093>

Khan, M. I., Bhatti, K. A., Rabia, Q., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2016.12.029>

Khana, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Saeed Althobaiti, H. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2016.12.029>

Kim, H. T., Lee, S. Y., & Park, C. (2017). Controls of surface morphology on sol-gel derived ZnO films under isothermal treatment conditions. *Vacuum*, 143, 312–315. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.06.034>

Kostruba, A., Kulyk, B., & Turko, B. (2012). Ellipsometric studies of optical properties of copper doped zinc oxide films on glass substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 518, 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.141>

Kumar, V., Singh, N., Mehra, R. M., Kapoor, A., Purohit, L. P., & Swart, H. C. (2013). Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 539, 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.088>

Li, J., Yang, D., & Zhu, X. (2017). Effects of aging time and annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel ZnO thin films. *AIP Advances*, 7(6), 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.4985753>

Liau, L. C. K., & Huang, J. S. (2017). Energy-level variations of Cu-doped ZnO fabricated through sol-gel processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.174>

Luo, D., & Schricker, S. R. (2014). *Handbook of Nanomaterials Properties*.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9>

Mao, C., Fang, L., Zhang, H., Li, W., Wu, F., Qin, G., ... Kong, C. (2016). Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of ZnO films. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.157>

Marin, O., Tirado, M., Budini, N., Mosquera, E., Figueroa, C., & Comedi, D. (2016). Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.007>

Meziane, K., El Hichou, A., El Hamidi, A., Mansori, M., Liba, A., & Almaggoussi, A. (2016). On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 93(March), 297–302.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041>

Mousavi, S. H., Haratizadeh, H., & Minaee, H. (2011). The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures. *Optics Communications*, 284(14), 3558–3561.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.03.078>

Muchuweni, E., Sathiaraj, T. S., & Nyakotyo, H. (2017). Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 3(Transparent conducting oxides). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00285>

Othman, A. A., Ali, M. A., Ibrahim, E. M. M., & Osman, M. A. (2016). Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 399–411.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.131>

Prabhu, R. R., Saritha, A. C., Shijeesh, M. R., & Jayaraj, M. K. (2017). Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 220, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.008>

Prasada Rao, T., Santhosh Kumar, M. C., Safarulla, A., Ganesan, V., Barman, S. R., & Sanjeeviraja, C. (2010). Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9), 2226–2231. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>

Raoufi, D., & Raoufi, T. (2009). The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255(11), 5812–5817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.010>

Rooydell, R., Brahma, S., Wang, R. C., Modaberi, M. R., Ebrahimzadeh, F., & Liu, C. P. (2017). Cu doped ZnO nanorods with controllable Cu content by using single metal organic precursors and their photocatalytic and luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 936–945. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.324>

Saidani, T., Zaabat, M., Aida, M. S., Benaboud, A., Benzitouni, S., & Boudine, A. (2014). Influence of annealing temperature on the structural, morphological and optical properties of Cu doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method. *Superlattices and Microstructures*, 75, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.015>

Sandeep, K. M., Bhat, S., & Dharmaprakash, S. M. (2017a). Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104(January), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.003>

Sandeep, K. M., Bhat, S., & Dharmaprakash, S. M. (2017b). Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *Journal of Physics*

and *Chemistry of Solids*, 104(December 2016), 36–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.003>

Shabannia, R. (2016). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO nanorods chemically grown on flexible substrate. *Journal of Molecular Structure*, 1118, 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.015>

Sharma, P. K., Dutta, R. K., & Pandey, A. C. (2009). Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO:Cu²⁺-nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(24), 4001–4005. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.066>

Sreedhar, A., Kwon, J. H., Yi, J., Kim, J. S., & Gwag, J. S. (2016). Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.03.023>

Srinivasan, N., Revathi, M., & Pachamuthu, P. (2017). Surface and optical properties of undoped and Cu doped ZnO nanostructures. *Optik*, 130, 422–426. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.080>

Thompson, C. V., & Carel, R. (1995). Texture development in polycrystalline thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 32(3), 211–219. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)03011-5](https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)03011-5)

Ungula, J., & Dejene, B. F. (2016). Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*, 480, 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.10.007>

Vishwas, M., Rao, K. N., Gowda, K. V. A., & Chakradhar, R. P. S. (2010). Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Effect of sintering on optical , structural and photoluminescence properties of ZnO thin

films prepared by sol – gel process, 77, 330–333.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.04.032>

Zeng, Y., Qiao, L., Bing, Y., Wen, M., Zou, B., Zheng, W., Zou, G. (2012). Sensors and Actuators B : Chemical Development of microstructure CO sensor based on hierarchically porous ZnO nanosheet thin films. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 173, 897–902. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.090>

Zhou, S.-M., Zhang, X.-H., Meng, X.-M., Zou, K., Fan, X., Wu, S.-K., & Lee, S.-T. (2004). The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 15(9), 1152. Retrieved from <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=9/a=007>

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo se investigó el efecto del dopaje de la solución ZnO con cobre, sintetizada por sol gel, depositadas por spin coating en películas delgadas sobre sustratos de vidrio, para evaluar sus propiedades fotoluminiscentes.

Las películas delgadas de ZnO y ZnO-Cu, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de centrifugado a 3000 *rpm*, utilizando soluciones sintetizadas por el proceso sol gel a partir de precursores orgánicos para la obtención del óxido metálico. El efecto del dopaje de la solución de ZnO con Cu en las películas delgadas tuvo un efecto positivo en las propiedades fotoluminiscentes, aumentando de manera significativa la emisión en el rango entre 520 – 550 *nm* comparadas con las películas de ZnO.

Estas películas, están bien adheridas al sustrato con un valor de adherencia encontrado entre 4 y 5 según la norma ASTM D 3359-09, donde 5 es de excelente adherencia. Las películas delgadas de una a tres capas sobre el sustrato de ZnO y ZnO-Cu tienen espesores en el rango de 200 a 600 *nm*. Además, presentan buena calidad óptica de transmisión al visible en $\%T \geq 85 \%$ y para el caso de las películas de ZnO-Cu, el $\%T$ es $\geq 92 \%$.

El ancho de banda prohibida obtenido para ambas películas de ZnO y ZnO-Cu, está en promedio en valores alrededor de 3.22 *eV*. Sin embargo, con la impurificación con el Cu^{2+} , se incrementa la emisión en el verde, debido a que el cobre introduce un nivel de aceptor profundo debajo de la banda de conducción, que provoca la emisión del fotón sea más intensa comparada con las películas de ZnO, con el mismo número de capas y tratamiento térmico

La caracterización estructural por DRX, HRTEM y FESEM, reveló que para las muestras tratadas térmicamente a 400 y 500 °C, se obtienen nanopartículas de forma irregular de tamaños menores a los 50 nm. La fase cristalina obtenida es la hexagonal, asociada a la wurtzita para ambos casos, tanto de las películas de ZnO, como las de ZnO-Cu, con un rango promedio de tamaño de cristalito de 30 a 60 nm. Encontrándose también, que para el caso de las películas a 400 °C, el plano preferencial es el (100) y el de (101) para las muestras tratadas a 500 °C. Finalmente, la técnica de HRTEM, permitió visualizar nanopartículas de óxido de cobre (CuO) en la red de ZnO.

Se puede concluir que las películas delgadas de ZnO-Cu, presentaron propiedades fotoluminiscentes, estructurales y morfológicas aceptables para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos, sin embargo, se requiere de estudios más específicos.

PERSPECTIVAS

Para consolidar los resultados de esta investigación, se requiere un estudio más a detalle en las siguientes áreas.

- Trabajar en otras formulaciones y controles de parámetros físicos y químicos, tales como la temperatura, viscosidad, pH de las soluciones, tipo y concentración de precursores y catalizadores.
- Explorar las interfaces que se presentan entre los sustratos utilizados y las películas del ZnO depositado, así como las que se generan entre capa y capa de depósito, para evaluar el efecto de las interacciones o esfuerzos internos que se generan en las propiedades ópticas de estos materiales.
- Realizar la incorporación de cobre en la matriz de ZnO.

Películas de ZnO y ZnO-Cu mediante la técnica sol gel depositados por spin coating

INFORME DE ORIGINALIDAD

11%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	www.scielo.br Internet	829 palabras — 6%
2	revistas.ufrj.br Internet	152 palabras — 1%
3	bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083 Internet	100 palabras — 1%
4	cdigital.uv.mx Internet	73 palabras — 1%
5	eprints.uanl.mx Internet	68 palabras — 1%
6	tesis.ipn.mx Internet	48 palabras — < 1%
7	novascientia.delasalle.edu.mx Internet	36 palabras — < 1%
8	people.uea.ac.uk Internet	30 palabras — < 1%
9	www.aun.edu.eg Internet	28 palabras — < 1%
10	www.coursehero.com Internet	24 palabras — < 1%

11	ri.uaemex.mx Internet	21 palabras — < 1 %
12	Candelario Ramón de los Santos, Juan Barajas Fernández, Germán Pérez Hernández, Miguel Ángel Hernández Rivera et al. "Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO 3 biogénico nanoestructurado", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2018 Crossref	20 palabras — < 1 %
13	hdl.handle.net Internet	19 palabras — < 1 %
14	repositorioinstitucional.uson.mx Internet	19 palabras — < 1 %
15	tel.archives-ouvertes.fr Internet	19 palabras — < 1 %

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 18 PALABRAS